Ein Versuch zur Darstellung des letzten unbekannten Amylalkohols.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM SONNABEND, DEN 14. MÄRZ 1891

VON

FRITZ LENZE

AUS LANGENWEDDINGEN.

OPPONENTEN:

Dr. phil. ALFRED PHILIPS.
Cand. phil. FRANZ SCHÖNFELD.
Cand. phil. OTTO LENZE.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Seinen teuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Theoretischer Teil.

Die Strukturchemie lässt in der fünften Kohlenstoffreihe acht isomere Alkohole voraussehen; von diesen sind vier primärer, drei sekundärer und einer tertiärer Natur.

Bisher waren nur sieben Alkohole dieser Reihe bekannt, die Darstellung des letzten, des Tertiärbutylcarbinols, scheint dagegen noch nicht unternommen worden zu sein, wenigstens findet man in der Litteratur keine Angaben darüber. Um diese Lücke auszufüllen, wurde von mir auf Anregung des Herrn Dr. M. Freund der Versuch gemacht, zu diesem letzten unbekannten Amylalkohol zu gelangen. Der Weg, der hierbei eingeschlagen wurde, wird im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit beschrieben werden; zuvor sei es mir gestattet, an der Hand der Litteratur in kurzen Zügen die Hauptfakta aus der Geschichte der bekannten sieben Amylalkohole hier wiederzugeben.

Von dem normalen Amylalkohol ausgehend, werde ich nach Besprechung der primären zu den sekundären übergehen und mit dem tertiären schliessen.

Normaler Amylalkohol.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2 \cdot OH.$

Von den wenigen Arbeiten, die über den normalen Amylalkohol im Laufe der Jahre erschienen sind, verdient besonders diejenige von Lieben u. Rossi[1]) aus dem Jahr 1881 erwähnt zu werden.

Für die Gewinnung dieses Alkohols bedienten sich die beiden Forscher als Ausgangsmaterial der normalen Valeriansäure, welche als Kalksalz mit ameisensaurem Kalk gemengt der trockenen Destillation unterworfen wurde. Der erhaltene Valeraldehyd wurde durch Reduktion mit

[1]) Lieben u. Rossi, Ann. d. Ch. u. Ph. 159, 70.

Natriumamalgam und Schwefelsäure in den Amylalkohol übergeführt, der nach dem Trocknen über Kalk und wiederholter fraktionierter Destillation als eine bei 137° siedende Flüssigkeit erhalten wurde.

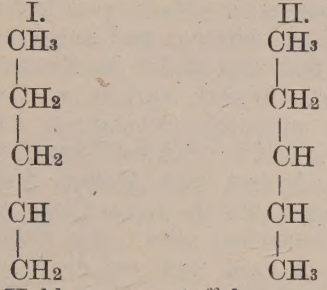
Dass die Konstitution des neuen Alkohols in der That normal ist, ergiebt sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aus der Darstellungsmethode, welche L. u. R. auch zur Gewinnung des normalen Propyl- und Butylalkohols in Anwendung gebracht haben, ohne jemals eine Atomumlagerung zu beobachten. Ebenso spricht auch der verhältnismässig hohe Siedepunkt, der noch um einige Grade höher liegt als der des primären Gährungsalkohols, für die angenommene Strukturformel.

Ein Jahr später stellte Schorlemner[1]) den normalen Amylalkohol aus dem bei 37°—39° siedenden Pentan dar, welches er aus dem Steinöl gewonnen hatte. Durch Einleiten von Chlor in den gelinde siedenden Kohlenwasserstoff führte er denselben in das Chlorid und diesen mittels Kaliumacetat in das entsprechende Pentylacetat über, aus welchem er durch Verseifung den Alcohol in Freiheit setzte. Das Destillat bestand aus einem bei 120°—122° und einem bei 134°—137° siedenden Anteil, von denen der letztere den gewünschten Alcohol enthielt, wie ein Oxydationsversuch lehrte. Derselbe lieferte eine Valeriansäure, die durch den bei 184°—187° befindlichen Siedepunkt, weiter durch den der gewöhnlichen Buttersäure ähnlichen Geruch und durch die Identität der aus dieser Säure gewonnenen Salze mit denjenigen, welche Lieben u. Rossi aus ihrer Valeriansäure dargestellt hatten, als normale Valeriansäure gekennzeichnet war.

In der Hauptsache wäre hiermit das wiedergegeben, was die Litteratur über den normalen Amylalkohol liefert; vielleicht könnte noch die Arbeit Wischnegradsky's[2]) „über käufliches Amylen" aus dem Jahr 1877 Erwähnung finden, worin der Verfasser seine Ansicht betreffs des Vorkommens von normalem Amylalkohol im Gährungsamylalkohol äussert. Das käufliche Amylen, das bekanntlich durch Behandlung des Gährungsamylalkohols mit Chlorzink entsteht, lieferte W. unter anderem bei geeigneter Behandlung Methylpropylcarbinol. Aus dieser Thatsache zog er den Schluss, dass neben den beiden isomeren Kohlenwasserstoffen, dem Trimethylaethylen und dem unsymmetrischen Methyl-

[1]) Schorlemner, Ann. d. Ch. u. Ph. 161, 268.
[2]) Wischnegradsky, Ann. d. Ch. u. Ph. 190, 350.

aethylaethylen, noch ein drittes Isomeres in dem käuflichen Amylen enthalten sein müsse, das durch Aufnahme der Elemente des Wassers Methylpropylkarbinol giebt, also eine der beiden folgenden Strukturformen haben muss:

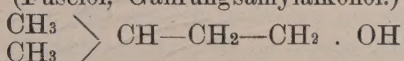


Den ersten Kohlenwasserstoff kann man sich aus dem normalen Amylalkohol, den zweiten aus dem Methylpropyl- oder Diaethykarbinol entstanden denken.

Leider konnte W. nicht mit Sicherheit bestimmen, welcher von diesen drei Alkoholen im Gährungsamylalkohol enthalten ist, immerhin spricht aber die Thatsache des verhältnismässig hohen Siedepunktes des Gährungsamylalkols für das Vorhandensein einer gewissen Menge von normalem Amylalkohol in demselben.

Isoamylalkohol.

(Fuselöl, Gährungsamylalkohol.)



Von allen Amylalkoholen wurde das Fuselöl zuerst bekannt. Scheele[1]), dem wir die Entdeckung verdanken, dass sich dieses Oel als Nebenprodukt beim Brennen von Branntwein aus Korn, Kartoffeln und Runkelrüben bildet, spricht darüber bereits in einer Abhandlung vom Jahre 1785. S. machte die Beobachtung, dass sich bei starker Kälte aus schwachem Kornbranntwein ein weisser Satz niederschlägt, der wie ein Fett im Silberlöffel zusammenschmilzt und durch einen widrigen Geruch charakterisiert ist. Löste er diese Substanz in französischem Branntwein auf, so bekam derselbe einen gleichen ekligen Geruch wie gemeiner Kornbranntwein, was ihn zu der Annahme führte, dass das durch Gährung erhaltene „Getraidöl", wie er es nannte, die rechte Ursache von dem unangenehmen Geruch und Geschmack des Kornbranntweins sei.

---

[1]) Scheele, Crells chem. Ann. 1785, I, 61.

1827 nahm Pelletan[1]) die Untersuchung dieses Oeles auf und gab eine ausführliche Beschreibung desselben. Er untersuchte ein Fuselöl, das nach Abziehung des Branntweins durch fortgesetzte Destillation aus der Kartoffelmaische gewonnen war. Nach seinen Angaben hat das Öl einen wärmenden, bitteren und anhaltenden Geschmack, wird bei —18° fest und siedet im Zustand vollkommener Reinheit bei 125°. Weiter spricht er von der Fähigkeit desselben, einige organische Substanzen, wie auch Schwefel und Jod, zu lösen und mit Schwefelsäure, conc. Essigsäure, Kali- und Natronhydrat und Kalium Verbindungen einzugehen, aus denen durch Behandlung mit Wasser das Oel wieder abgeschieden wird. Am Schluss seiner Abhandlung kommt er dann noch auf die Wirkung des Fuselöls zu sprechen und behauptet, dass die schwere toxische Nachwirkung des Branntweinrausches eine Folge derselben sei.

Während Pelletan das Oel für ein Mittelding zwischen Alkohol und flüchtigem Oel hielt, zählte es Dumas[2]), der 1834 eingehende Untersuchungen mit demselben anstellte und es auch zum ersten Mal rein bekam, zu den Kampherarten und war der Ansicht, dass P.'s Oel Beimengungen von Alcohol enthalten hätte, die demselben gewöhnlich in ziemlicher Menge anhaften. Er fand den Siedepunkt des farblosen, durchsichtigen, ekelhaft riechenden Oeles bei 131,5°. Obgleich es D. nicht ausgeschlossen scheint, dass einige Beziehungen zwischen diesem Oel, dem Alkohol und den Aetherarten bestehen, hält er es doch für wahrscheinlicher und einfacher, dasselbe als einen dem Kampher oder den ätherischen Oelen analogen Körper zu betrachten.

Dass das Fuselöl Alkoholnatur besitzt, wurde erst einige Jahre später, 1839 und 1840, durch Cahours, Dumas und Stass aufgeklärt.

Alle diese Versuche wurden von den erwähnten Chemikern mit Gährungsamylalkohol ausgeführt, der beim Brennen von Korn, Kartoffeln u. dergl. erhalten war, der erste, der denselben auf synthetischem Wege darstellte, war Fittig[3]) (1860). Er übergoss kaustischen Kalk mit soviel Valeraldehyd, dass eine dicke, breiartige Masse entstand, liess dieselbe längere Zeit stehen und unterwarf sie dann der Destillation. Beim Fraktionieren des ge-

[1]) Pelletan, Berzelius' Jahresberichte 1827.
[2]) Dumas, Ann. d. Ch. u Ph. 13, 80.
[3]) Fittig, Ann. d. Ch. u. Ph. 114, 66.

wonnenen Oeles erhielt er zunächst ein zwischen 130° und 135° siedendes Produkt, das leicht als Fuselöl zu erkennen war. Diese Umwandlung des Valeraldehyds in Fuselöl und Valeriansäure, welch letztere bei der Destillation des ursprünglichen Reaktionsproduktes als Kalksalz zurückblieb, lässt sich in analoger Weise erklären wie die Zersetzung des Bittermandelöls durch Kalilauge in Benzylalkohol und Benzoesäure:

$$_2C_5H_{10}O + H_2O = C_5H_{10}O_2 + C_5H_{12}O,$$

indess ist in dem vorliegenden Fall diese Reaktion nur von untergeordneter Bedeutung, da vorwiegend höher siedende Produkte gebildet werden.

Im Anschluss hieran suchte Friedel[1]) (1862) Valeraldehyd bei Gegenwart von Wasser mit Natriumamalgon zu dem entsprechenden Alkohol zu reducieren, nachdem ihm diese Reaktion bereits in der aromatischen Reihe mit Benzaldehyd gelungen war. Ein Gemenge von Valeraldehyd, Natriumamalgam und wenig Wasser liess er einige Tage stehen verwandelte danach nicht angegriffenen Aldehyd mit Natriumbisulfit in die wasserlösliche Aldehydverbindung und hob nach Zusatz von Wasser den Alkohol als ölige Flüssigkeit von der wässerigen Schicht ab. Durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure und Sättigen des Gemisches mit kohlensaurem Baryt bekam er einen krystallinischen Körper, der die Zusammensetzung des amylschwefelsauren Baryts hatte. Danach zu urteilen ist es F. in der That gelungen, durch Reduktion des Valeraldehyds den entsprechenden Alkohol zu gewinnen.

Bis zu dieser Zeit hatte man den Gährungsamylalkohol immer für ein Analogon des Aethylalkohols gehalten. Der erste, der den Gedanken aussprach, dass das Fuselöl nicht normaler Konstitution sei, war Erlenmeyer[2]). Die Versuche, welche ihn hierzu führten, fallen in das Jahr 1867. Nachdem er gefunden hatte, dass der Gährungsbutylalkohol bei der Oxydation neben Essigsäure nicht Normal-, sondern Isobuttersäure liefert, und er auf diese Weise klargelegt hatte, dass der Gährungsbutylalkohol nicht normaler, sondern Isobutylalkohol ist, bereitete er sich aus diesem das Cyanid und verwandelte dasselbe durch Verseifung mit Kali in eine Valeriansäure, welche in ihren Eigenschaften, ebenso in denen ihrer Salze der aus Gährungsamylalkohol dar-

[1]) Friedel, Ann. d. Ch. u. Ph. 124, 326.
[2]) Erlenmeyer, Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. Bd. 5, 337.

gestellten, wie auch der Isopropylessigsäure Frankland's[1]) vollkommen identisch war.

Da nun die Darstellungsweise der Säuren von Erlenmeyer und Frankland keinen Zweifel über ihre Konstitution gestatten, und die aus Gährungsamylalkohol mit ihnen vollkommen identisch ist, so muss auch diese die gleiche Struktur haben wie jene Säuren, d. h. sie muss Isopropylessigsäure und der zugehörige Alkohol Isobutylkarbinol sein.

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme E.'s liesse sich auch noch die Thatsache anführen, dass das aus dem Gährungsamylalkohol gewonnene Amylen, wie auch das Amylenhydrat, bei der Oxydation Aceton liefern, was ja voraussetzt, dass, wie in den Derivaten so auch in dem Gährungsamylalkohol selbst die Gruppe $\begin{matrix} CH^3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!CH$ enthalten sein muss. Als dann schliesslich Butlerow und Koslow[2]) durch Elektrolyse der Baldriansäure Isobutylen erhielten, konnte es man sich an Beweisen für die Konstitution der Baldriansäure und des Fuselöls genügen lassen.

Was das Vorkommen des Gährungsamylalkohols betrifft, so ist darüber bereits zu Anfang gesagt, dass er der Hauptbestandteil des Fuselöls ist. Durch Köbig[3]) ist dann weiter nachgewiesen worden, dass derselbe im Römisch-Camillenöl als Angelikasäureester vorkommt. Letzterer wurde bei einer fortgesetzten fraktionierten Destillation des besagten Oeles als eine farblose, nach Camillen riechende Flüssigkeit erhalten, aus welcher bei der Verseifung mit Kalilauge ein Alkohol abgespalten wurde, der bei 129°—130° siedete und sich als identisch mit dem Isobutycarbinol erwies.

Aktiver Amylalkohol.

(Methylaethylcarbincarbinol.)

$$\begin{matrix} Ch_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!CH—CH_2 . OH .$$

Angeregt durch die Entdeckung Biots, dass der gewöhnliche Amylalkohol die Polarisationsebene des Lichtes drehe, stellte Pasteur[4]) 1855 verschiedene Versuche zur Entscheidung dieser Frage mit dem Gährungsamylalkohol an. Als Resultat ergab sich bei seinen Forschungen, dass

---

[1]) Frankland, Ann. d. Ch. u. Ph. 145, 84.
[2]) Butlerow u. Koslow, Ber. d. d. ch. G. 3, 95.
[3]) Köbig, Ann. d. Ch. Ph 195,99.
[4]) Pasteur, Ann. d. Ch. Ph. 96,255.

dieser Alkohol ein Gemenge von zwei Isomeren ist, von denen sich der eine als optisch wirksam, der andere als optisch unwirksam erweist. Ihre Derivate verhalten sich abgesehen von ganz unbedeutenden Verschiedenheiten gleich, indess sind die Produkte des optisch wirksamen Alkohols alle optisch wirksam und in gleicher Weise die des optisch unwirksamen alle optisch unwirksam, vorausgesetzt, dass der Atomkomplex C_5H_{11} in ihnen unverändert erhalten geblieben ist. Die Trennung der beiden Alkohole ist P. nach vielen Bemühungen schliesslich mittels der Barytsalze der Aetherschwefelsäure gelungen, welche ein verschiedenes Löslichkeitsverhältnis besitzen. Stellte er aus diesen, durch wiederholte fraktionierte Krystallisation getrennten, Barytsalzen die Alkohole dar, so bekam er einen optisch aktiven und einen optisch inaktiven Amylalkohol, von denen der erstere bei 127^0—128^0, der letztere bei 129^0 siedete.

Hieran reihen sich nun eine Anzahl von Untersuchungen an zum Zweck der Klarlegung der gegenseitigen Beziehungen der beiden isomeren Alkohole zu einander, wie auch ihrer Konstitution, deren Ergebnisse indes so wenig unter sich übereinstimmen, dass sie kein positives Urteil über die Struktur der Alkohole zulassen.

Stalmann[1]) verglich die Salze der beiden Baldriansäuren, welche er aus der Badrianwurzel und durch Oxydation des Gährungsamylalkohols gewonnen hatte, und fand dieselben mit Ausnahme der Barytsalze identisch. Neben diesen Salzen stellte sich dann Erlenmeyer[2]) das krystallinische Bariumsalz der aus Butylcyanid erhaltenen Säure dar und konstatirte bei einem Vergleich der aus den verschiedenen Säuren dargestellten Barytsalze einen Unterschied in ihren krystallographischen Eigenschaften, was ihn vermuten liess, dass die beiden als krystallographisch verschieden erkannten Salze auch verschiedenen Säuren angehören würden, von denen die eine durch Oxydation des aktiven Gährungsalkohols entstanden sei.

Dass die beiden optisch verschiedenen Alkohole in der That zwei optisch verschiedene Säuren liefern, wurde noch in demselben Jahre (1868) durch die Arbeiten Pedlers[3]) nachgewiesen. Veranlasst wurde P. zu seinen Untersuchungen durch die Meinungsverschiedenheit von Frank-

---

[1]) Stalmann, Ann. d. Ch. Ph. 147,129.
[2]) Erlenmeyer, Ber. d d. ch. G. 3, 899.
[3]) Pedler, Ann. d. Ch. Ph. 147, 243.

land und Duppa auf der einen und Würtz auf der anderen Seite. Die beiden ersteren behaupten nämlich im Gegensatz zu Würtz, der die gewöhnliche Valeriansäure für optisch inaktiv hielt, dass dieselbe die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts drehe, und knüpften daran die Vermutung, dass der optisch aktive Alkohol gewiss eine optisch aktive Säure und der optisch inaktive Alkohol eine inaktive Säure bei der Oxydation liefern würde, und dass weiter der Alkohol, aus dem Würtz seine Valeriansäure gewonnen habe, gewiss inaktiver gewesen sei.

Pedler nahm zuerst eine sorgfältige Trennung der beiden Amylalkohole vor und unterwarf sie dann, nachdem er bezüglich der Eigenschaften derselben die von Pasteur gemachten Beobachtungen bestätigt gefunden, zur Umwandlung in Valeriansäure der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Die aus inaktivem Alkohol erhaltene Säure siedete bei 175°, besass Geruch und Geschmack der gewöhnlichen Valeriansäure und zeigte keine Einwirkung auf das polarisierte Licht; nach P.'s Ansicht ist sie identisch mit derjenigen von Frankland und Duppa, die auch bei 125° siedet.

Was die aus dem aktiven Alkohol hervorgegangene Säure betrifft, so drehte sie die Polarisationsebene stark nach rechts und hatte den Siedepunkt 170°.

Bei einer stufenweisen Oxydation, die in geschlossenen Röhren bei 100° vorgenommen, ergab sich für den optisch aktiven Alkohol als Endprodukt Kohlensäure und viel Essigsäure, für den inaktiven wenig Kohlensäure und fast ausschliesslich Valeriansäure.

Aus diesen Versuchen schliesst P., dass Würtz entweder optisch inaktiven Alkohol zur Herstellung seiner Säure benutzt, oder dass die weniger beständige Säure, welche auch bei der Oxydation des Gemisches der beiden Alkohole entstanden war, bei zu langer Einwirkung des oxydierenden Mittels vollständig zerstört worden sei.

Im Anschluss an seine frühere Arbeit unternahm es 1871 Erlenmeyer[1]) in Gemeinschaft mit Hell, die Säuren der nach dem Pasteur'schen Verfahren getrennten Alkohole darzustellen und deren Barytsalze auf ihre krystallographischen Eigenschaften hin zu prüfen. Hierbei stellte es sich heraus, dass E.'s frühere Annahme in der That richtig war, dass also die krystallographische Verschiedenheit der

[1]) Erlenmeyer u. Hell, Ann. d. Ch. Ph. 160, 2,57.

Salze zurückzuführen sei auf die Verschiedenheit der ihnen zu Grunde liegenden Säuren, die sich wiederum von verschiedenen Alkoholen ableiten. Um nun Aufklärung über die Konstitution der beiden Säuren zu bekommen, unterwarfen sie dieselben einer quantitativen Oxydation.

Sowohl bei der Oxydation der inaktiven wie auch der aktiven Säure erhielten sie Essigsäure und Kohlensäure; in dem zweiten Fall indess nicht in dem gewünschten Mengenverhältnis, sodass mit diesen Versuchen die Frage über die Konstitution der aktiven Säure nicht entschieden wurde.

Aus dem Jahr 1870 liesse sich übrigens eine Arbeit von Chapman nachträglich erwähneu, worin uns der Verfasser einen Weg angiebt, den optisch unwirksamen Alkohol möglichst rein darzustellen. C. erzielte einen solchen Alkohol, indem er eine Lösung von kaustischem Natron in gewöhnlichem Amylalkohol bis zur Trockne destillierte, den Rückstand mit Wasser übergoss und von neuem die Lösung der Destillation unterwarf. Wiederholte er diese Operation noch einmal, so war der Alkohol vollständig optisch unwirksam, d. h. sämtlicher vorhandengewesener aktiver Amylalkohol hatte sich in die optisch unwirksame Modifikation umgewandelt.

Wie aus der Mitteilung über die Arbeiten von Erlenmeyer und Hell zu ersehen ist, war auch durch die Versuche dieser Forscher die Konstitution der isomeren Amylalkohole wie der entsprechenden Säuren nicht aufgeklärt worden. Dies veranlasste Ley, der zu jener Zeit mit Untersuchungen über die Beziehungen der optischen Eigenschaften chemischer Verbindungen und ihrer Konstitution beschäftigt war, die optischen Eigenschaften einiger Verbindungen der Pentanreihe zu bestimmen.

Bei der mit äusserster Sorgfalt ausgeführten Trennung der beiden Amylalkohole als amylschwefelsaure Bariumsalze gelang es ihm schliesslich, ein Bariumsalz zu erhalten, das eine Löslichkeit von 12,1 besass, während das leichter lösliche Salz sich derartig angereichert hatte, dass auf 100 Teile Wasser 92,5 Teile feste Substanz sich vorfanden. Der Alkohol aus dem in der Mutterlauge befindlichen Salz lenkte den Lichtstrahl im Ventzke-Soleil'schen Apparat um 18,5 Teilstriche links ab, hatte das spec. Gew. 0,808 und den Siedepunkt 128°; der andere Alkohol lenkte den Lichtstrahl um 4 Teilstriche ab, hatte das spec. Gew. 0,816 und den Siedepunkt 131°.

Trotz der peinlichsten Genauigkeit bei seinen Untersuchungen ist es also L. doch nicht gelungen, die beiden Modificationen des Amylalkohols vollständig zu trennen, sodass er sich zu der Behauptung berechtigt glaubt, dass nach dem Pasteur'schen Verfahren überhaupt keine vollständige Trennung möglich ist, wenn nicht gerade Alkohole von sehr bedeutendem oder sehr geringem Drehungsvermögen vorliegen.

Immerhin zeigt Ley's Alkohol das bis dahin beobachtete grösste Drehungsvermögen, sodass man wohl annehmen darf, dass seine Trennung der beiden Alkohole im Vergleich zu denjenigen seiner Vorgänger am korrektesten ausgeführt worden ist, wie er ja auch selbst sagt, dass die wiederholten fraktionierten Krystallisationen seiner Bariumsalze allein 3 Monate in Anspruch genommen hätten.

Die Resultate bei der Oxydation der Alkohole stimmen mit denen von Pedler vollkommen überein; dass Erlenmeyer und Hell auch bei der Oxydation des inaktiven Alkohols Essigsäure neben Kohlensäure erhalten haben, führte er auf den Umstand zurück, dass wahrscheinlich kleine Mengen aktiven Alkohols dem inaktiven beigemengt gewesen wären.

Ungefähr zu gleicher Zeit (1873) mit ihm stellte Bakhoven[1]) Untersuchungen an über die Veränderungen in dem Rotationsvermögen und der Auflösbarkeit des Bariumamylsulfats, wenn er zur Bereitung des letzteren ungleiche Gewichtsteile Schwefelsäure und Almylalkohol bei verschiedenen Temperaturen auf einander einwirken liess. Bei diesen Versuchen machte B. die Beobachtung, dass sich ein Teil der Amylschwefelsäure mit Zersetzungsprodukten als ein Oel abschied, welches abgehoben und neutralisiert Salze lieferte, welche eine verschiedene Drehungsrichtung haben von jenen, die durch Neutralisation der sofort im Wasser aufgelösten Amylschwefelsäuren entstanden sind. Auf diese Weise erhielt B. also ein links-, wie auch ein rechtswirksames Salz, von denen das erstere ein zweimal so grosses Drehungsvermögen wie das letztere besass.

Was die Einwirkung von festem Natriumhydroxyd auf den gewöhnlichen Amylalkohol betrifft, die bereits von Chapman genauer studiert worden ist, so machte B. die Beobachtung, dass der Alkohol nach 5—6maliger Destillation mit festem Natriumhydroxyd rechtsdrehende

[1]) Bakhoven, Journ. f. prakt. Chemie. (2) 8, 272.

Wirkung bekam, und dass nach dieser Seite hin das Drehungsvermögen zunahm, bis nach 10—12maliger Destillation die Drehung die konstante Grösse von + 10° in einer 50 cm langen Röhre erreicht hatte. Der Alkohol zeigte den Siedepunkt 133°—134°.

Bisher war die Trennung der beiden Amylalkohole stets nach dem Verfahren von Pasteur ausgeführt, Le Bel[1]) fand nun eine Methode der Isolierung der beiden Isomeren, welche auf der Aetherificierung derselben mit Salzsäure beruht. Der inaktive Alkohol wird hierbei in Chloramyl übergeführt, während der aktive Alkohol so gut wie garnicht angegriffen wird. Le Bel erzielte so einen Alkohol, der bei 127° siedete und die Polarisationsebene um —22,5 für 50 cm drehte, während Pasteur für seinen aktiven Amylalkohol nur 20° gefunden hatte.

1876 wiederholte Le Bel[2]) die Versuche Bakhovens und widerlegt die Behauptung desselben, dass durch mehrfache Destillation des gewöhnlichen Amylalkohols mit Natriumhydroxyd ein Alkohol mit dem Siedepunkt 133° bis 134° zu erhalten sei, welcher rechtsdrehende Wirkung hat; dagegen hat L. B. gefunden, dass sich bei diesem Prozess Amylaether bildet, welcher jedenfalls die betreffenden Erscheinungen hervorgerufen haben wird.

In einer darauf folgenden Abhandlung[3]) über den aktiven Amylalkohol kommt er auf seine früheren Untersuchungen zurück und sagt, dass es ihm nicht mehr gelungen sei, durch weitere Behandlung seines erhaltenen aktiven Alkohols mit Salzsäure das Drehungsvermögen desselben zu erhöhen. Er liefert dann weiter den Beweis, dass bei der Herstellung von Halogenverbindungen das optische Drehungsvermögen des Alkohols nicht geschwächt wird, wie es nach Chapman's und seinen Beobachtungen bei der Natriumverbindung der Fall ist, und schliesst seine Abhandlung mit der Erklärung, dass der aktive Amylalkohol seiner Ansicht nach die Konstitution des Methylaethylcarbinols habe:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle CH—CH_2 . OH.$$

Das Rotationsvermögen ist nach seinen und van't Hoffs Hypothesen durch die Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bedingt, d. h. eines Kohlenstoffatoms,

---

[1]) Le Bel, Ber. d. d. ch. G. 6, 1314.
[2]) Le Bel, Ber. d. d. ch. G. 9, 358.
[3]) Le Bel, Ber. d. d. ch. G. 9, 732.

dass mit 4 verschiedenen Atomgruppen vereinigt ist. Bestärkt wurde L. B. in dieser Annahme durch die Thatsache, dass das Methylamyl

$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\!CH-CH_2\,.\,CH_3$, eine Verbindung, der die Asymmetrie fehlt, das Drehungsvermögen bei seiner Darstellung aus dem aktiven Amylalkohol verloren hatte.

Nachdem auf diese Weise die Konstitution des optisch aktiven Amylalkohols ermittelt war, wies im Jahre 1877 Wischnegradsky[1]) das Vorkommen desselben im Gährungsamylalkohol auf einem anderen als dem bisher üblichen Wege nach, nämlich mittels des aus jenem aktiven Alkohol hervorgegangenen Amylens.

Durch geeignete Behandlung konnte W. aus dem Amylen Derivate zweier verschiedenen Alkohole darstellen. Dies war ihm ein Beweis, dass dasselbe ein Gemisch zweier Isomerer sein müsse. Die Verwandlungsfähigkeit des einen Amylens in die halogensubstituierte Verbindung des Methylbisopropylkarbinols legte es nahe, dasselbe als Isopropylaethylen anzusprechen, wogegen für das zweite Isomere, das beim Behandeln mit Schwefelsäure und Verseifen der Amylschwefelsäure mit Kali Dimethylaethylkarbinol liefert, zwei Formeln möglich sind

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!C=CH-CH_3$ Trimethylaethylen.

II. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\!C=CH_2$ unsymmetr. Methylaethylaethylen.

Ein Amylen von der Formel I kann nur entstehen, wenn das Dimethylaethylcarbinol $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\!C.OH$ ein Molekül Wasser verliert. Ein Körper von der Formel II kann dagegen sowohl aus dem angeführten tertiären Alkohol, wie auch aus dem Methylaethylkarbinkarbinol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\,CH_2\end{matrix}\!\!>\!\!CH-CH_2\,OH$ entstanden gedacht werden. Nun ist aber das Vorhandensein von Dimethylaethylkarbinol, welches schon bei 102° siedet, in dem Gährungsprodukt so gut wie ausgeschlossen; man wird daher jenen

[1]) Wischnegradsky, Ann. d. Ch. Ph. 190, 351.

Amylen Formel II und dem Alkohol, aus welchem dasselbe hervorgegangen ist, die Formel des Methylaethylkarbinkarbinols, die nach Le Bel und van't Hoff dem optisch aktiven Amylalkohol zukommt, zuschreiben müssen.

Die Frage, ob es möglich sei, aus dem aktiven Amylalkohol auch eine rechtsdrehende Modifikation zu erhalten, wurde im Jahre 1879 von Le Bel[1]) entschieden. Derselbe bekam bei Einwirkung eines Pilzes, pnicillium glacum, auf aktiven Alkohol die gewünschte rechtsdrehende Verbindung, deren Jodid die Polarisationsebene des Lichtes in entgegengesetzter Richtung drehte.

Sekundäre Amylalkohole.

Mögen auch nicht so viele und ausführliche Arbeiten über die sekundären Amylalkohole in der Litteratur vorliegen, wie über die isomeren primären, speziell über den Gährungsamylalkohol und das Methylaethylkarbinkarbinol, immerhin genügen dieselben, um uns Aufschluss über ihre Konstitution und ihre wichtigsten Eigenschaften zu geben. Naturgemäss weichen die Darstellungsmethoden dieser Alkohole wesentlich von denen der vorangehenden primären ab, indem sie meistens auf der Reduktion von Ketonen und auf der Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Aldehyde beruhen.

Methylpropylkarbinol.

$$CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH(OH) — CH_3.$$

Zuerst bekannt und auch am eingehendsten erforscht wurde von den sekundären Amylalkoholen das Methylpropylkarbinol.

1868 stellte es Wurtz[2]) aus dem früher von ihm durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Allyljodur erhaltenen Aethylallyl $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$ dar. Dasselbe wurde in das Jodid umgewandelt und aus diesem durch Behandlung mit essigsaurem Silber Aethylallylacetat gewommen, welches beim Verseifen einen Alkohol lieferte, der in Wasser unlöslich war und bei 120° siedete.

Durch Oxydation desselben mittels Kaliumpermanganat erhielt W. ein Keton, das die Zusammensetzung des

[1]) Le Bel, Ber. d. d. Ch. G. 12, 360.
[2]) Wurtz, Ann. d. Ch. Ph. 148, 131.

Methylbutyryls $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$ von Friedel hatte, nebenbei ein Gemisch von Essigsäure und Propionsäure.

Dass dem neuen Alkohol die Formel des Methylpropylkarbinols zukommt, ist auch daraus zu ersehen, dass Friedel[1]) durch Reduktion des Methylbutyryls zu demselben gelangte. Seiner Bildungsweise nach erhält er also die Formel:

$$CH_3 — CH(OH) — CH_2 — CH_2 — CH_3.$$

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme, dass der Alkohol die obige Konstitution besitzt, gab Schorlemmer[2]) durch die bereits früher erwähnte Arbeit aus dem Jahr 1872. S. stellte aus einem Gemenge von Chloriden, die er durch Chlorierung des normalen Pentans erhalten, die entsprechenden Pentylacetate dar, zerlegte dieselben durch Verseifung und bekam auf diese Weise einen bei 120—122° und einen bei 134—137° siedenden Alkohol. Das bei der Oxydation des ersteren erhaltene Keton erwies sich als identisch mit dem von Friedel aus Calciumacetat- und butyrut gewonnenen, konnte also nur aus einem Alkohol von der bezeichneten Formel hervorgegangen sein.

1875 erhielten Wagner und Saytzeff[3]) das Methylpropylkarbinol bei einem Versuch, den sie zur Entscheidung der Frage anstellten, wo eigentlich das Helogen hintrete, wenn sich Halogenwasserstoff an einen Aethylenkohlenwasserstoff anlagert, dessen ungesättigte Affinitäten zweien in gleichem Maasse hydrogenisierten Kohlenstoffatomen angehören.

Als Ausgangsmaterial bedienten sich W. u. S. des Diaethylkarbinols, das sie durch Jodwasserstoffsäure in das Jodid überführten. Ein Teil dieses Jodides wurde zur vergleichenden Untersuchung zurückbehalten, während der Rest in das entsprechende Amylen verwandelt wurde. Ein Vergleich zwischen dem aus diesem Amylen dargestellten Jodid und dem aus Diaethylkarbinol erhaltenen zeigte die Verschiedenheit derselben. Ebenso verhielt es sich mit den aus den Jodiden gewonnenen Alkoholen, von denen der aus dem Jodwasserstoffamylen dargestellte bei 118,5 siedete, während der von dem Jodid des Diae-

---

[1]) Friedel, Jahresber. über die Fortsch. der Chem. 1869, 513.
[2]) Schorlemmer, Ann. der Ch. Ph. 161, 263.
[3]) Wagner u. Saytzeff, Ann. d. Ch. Ph. 179, 313.

thylkarbinols abgeleitete Alkohol bei 116,5 seinen Siedepunkt hatte. Die Angaben der anderen Forscher betreffs des Siedepunktes des Methylpropylkarbinols, wie auch die bei der Oxydation des bei 118,5 siedenden Alkohols entstandenen Säuren sprechen für die Annahme von W. u. S., dass der aus Aethylallyl

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

entstandene Alkohol nicht Diaethylkarbinol, sondern Methylpropylkarbinol sei.

Zwei Jahre später stellte Wischnegradsky[1]) diesen Alkohol dar aus einem Amylen, das er neben Trimethylaethylen und Methylaethylaethylen im käuflichen Amylen gefunden hatte und aus dem normalen Amylalkohol entstanden dachte, wie dies bei Besprechung des genannten Alkohols ja schon näher erörtert worden ist. Es würde demnach die Formel haben: $CH_3—CH_2—CH_2—CH—CH_2$. Die Oxydationsprodukte des hieraus in bekannter Weise gewonnenen Alkohols liessen keinen Zweifel darüber bestehen, dass derselbe mit dem Methylpropylkarbinol identisch war.

Inzwischen war von einem russischen Chemiker Schtscherbackow die Entdeckung gemacht worden, dass durch Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen nicht immer tertiäre Alkohole, sondern unter gewissen Bedingungen auch sekundäre Alkohole entstehen. So hatte S. beispielsweise durch Einwirkung von Zinkpropyl auf Butyrylchlorid Dipropylkarbinol erhalten.

Dies brachte Markownikow[2]) auf die Idee, in gleicher Weise Zinkpropyl auf Acetylchlorid einwirken zu lassen. Auch hier verlief die Reaktion in analoger Weise wie bei Schtscherbakow, d. h. es entstand nicht etwa ein tertiärer Alkohol, sondern das sekundäre Methylpropylkarbinol, das bei 118,5 siedete.

Aus diesen Thatsachen zog Markownikow den Schluss, dass nach der Methode von Butlerow nur in dem Fall tertiäre Verbindungen entständen, wo die metallorganischen Verbindungen des Methyls und Aethyls in Anwendung kämen.

---

[1]) Wischnegradsky, Ann. d. Ch. Ph. 190, 347.
[2]) Markownikow, B. d. d. ch. G. 16, 2284 Ref.

Der Prozess verläuft zuerst ganz gewöhnlich, erst auf Zusatz von Wasser scheidet sich Propylen ab.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_3H_7 \\ O\,Zn\;C_3H_7 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,OH + C_3H_6$$
$$+ C_3H_8 + Zn(OH)_2.$$

Wagner[1]) (1884) bediente sich anstatt des Acetylchlorids des Acetaldehyds und bekam als Reaktionsprodukt ebenfalls Methylpropylkarbinol, nebenbei aber auch Aethylalkohol. Wie die Bildung primärer Alkohole bei dieser Reaktion vor sich geht, erklärt sich W. auf folgende Weise:

$$\text{I.}\quad R\,.\,CHO + Zn(C_3H_7)_2 = RCH_2\,OZn\,C_3H_7 + C_3H_6.$$
$$\text{II.}\quad R\,.\,CH_2\,.\,OZn\,C_3H_7 + 2H_2O = RCH_2\,.\,OH + C_3H_8 + Zn(OH)_2.$$

Neben diesem führte nun W. noch einige andere Versuche über die Einwirkung von Zinkalkylen auf Aldehyde aus und gelangte dabei zu der Ueberzeugung, dass alle Aldehyde der Fettreihe, wie der aromatischen Reihe mit Zinkmethyl und Zinkaethyl sekundäre Alkohle gäben, dass dagegen bereits beim Zinkpropyl neben den sekundären durch einfache Reduktion der Aldehyde primäre Alkohole gebildet würden. Je grösser das Molekulargewicht des Zinkalkyls ist, um so schwieriger scheint die Bildung sekundärer Alkohole von statten zu gehen. W. schliesst demnach: Zur Darstellung sekundärer Alkohole können wohl alle Aldehyde, nicht aber alle Zinkalkyle benutzt werden.

Methylisopropylcarbinol

(sek. Isoamylalkohol)

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH\,(OH){-}CH_3$$

Die Entstehung dieses Amylalkohols haben wir Münch[2]) zu verdanken, der ihn (1875) durch Reduktion des Methylpseudopropylketons darstellte, das vor ihm bereits von Frankland und Duppa[3]) erhalten war. Die Reduktion des Ketons, das übrigens genau die chemischen und physikalischen Eigenschaften hatte wie dasjenige von F. u. D.,

---

[1]) Wagner, Ber. d. d. ch. G. 17. 314 Ref.
[2]) Münch, Ann. d. Ch. Ph. 157, 339.
[3]) Frankland u. Duppa, Ann. d. Ch. Ph. 157, 251.

nahm M. in der Weise vor, dass er zu einer Lösung desselben in etwa der 4fachen Menge Benzol das gleiche Volumen Wasser setzte und in die gut gekühlte Mischung kleine Natriumplättchen nach und nach eintrug. Nach 6—8tägiger Einwirkung konnte die Reaktion als beendet angesehen und das Benzol nach Entfernung der Lauge vom entstandenen Alkohol abdestilliert werden Beim Fraktionieren ging der grösste Teil zwischen 105 und 110° über. Aus demselben liess sich ein konstant bei 108° siedendes Produkt isolieren, dass die Zusammensetzung des Amylalkohols hatte. Durch Oxydation des neuen Alkohols mit Chromsäure wurde das als Ausgangsmaterial benutzte Keton regeneriert. Bei Wiederholung dieses Versuches fand Wischnegradsky den Siedepunkt des Alkohols bei 112,5.

Drei Jahre nach der Entdeckung von Münch wurde dieser Alkohol von Winogradow[1]) nach einer bis dahin noch nicht bekannten, oder wenigstens nicht mit Erfolg angewandten Methode der Darstellung sekundärer Alkohole gewonnen. Dieselbe beruht auf der Einwirkung von halogensubstituierten Säurechloriden (-bromiden-jodiden) auf zinkorganische Verbindungen. Die Anregung zu diesen Untersuchungen ging von Butlerow aus, welcher gelegentlich die Bildung eines tertiären Alkohols bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid nachgewiesen hatte. W. gelang es durch Auffindung eines guten Verfahrens, der Reaktion einen möglichst glatten Verlauf zu geben und befriedigende Ausbeuten des Reaktionsproduktes zu erhalten. Er wandte auf 1 Mol. Bromacetylbromid 3 Mol. Zinkmethyl an, milderte die Heftigkeit der Reaktion durch geeignete Vorkehrungen und destillierte, nachdem er das Gemisch 20—30 Tage sich selbst überlassen und dann mit Salzsäure zersetzt hatte, das entstandene Produkt vom Chlorzink direkt ab.

Die Hauptmenge des Oeles ging beim Fraktionieren zwischen 110° und 115° über. Hieraus liess sich eine konstant bei 113° siedende Flüssigkeit abscheiden, welche durch das bei der Oxydation entstandene Methylisopropylketon als Methylisopropylcarbinol erkannt wurde.

Der neue Alkohol geht bei verschiedenen Reaktionen, z. B. bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, in Derivate des isomeren Amylenhydrats über, indem zuerst

---

[1]) Winogradow, Ann. d. Ch. Ph. 191, 125.

unter Wasserabspaltung ein Amylen, das Trimethylaethylen, gebildet wird.

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.CH(OH)CH = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CH.CH$

II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CH - CH_3 + IH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CI.CH_2 - CH_3.$

Um so mehr muss es befremden, dass W. bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromacetylbromid, wo man die Bildung des tertiären Alkohols erwartet, das Auftreten von Methylisopropylcarbinol beobachtet hat. — Der Mechanismus der Reaktion ist nicht bekannt.

Diaethylcarbinol.

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH(OH)$$

Die von Frankland und Duppa[1]) entdeckte Thatsache, dass bei Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Aether der Oxalsäure der Sauerstoff einer Karbonylgruppe durch kohlenwasserstoffhaltige Radikale substituiert wird, ferner die von Grabowsky (Ann. 175, 361) nachgewiesene Thatsache, dass der Essigaether [und weiter der Umstand, dass Leucinsäureaether ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(OH)(CO.OC_2H_5)$) mit solchen zinkorganischen Verbindungen] nicht in analoger Weise zu reagieren vermochte, liessen Wagner und Saytzeff[2]) vermuten, dass die Möglichkeit der Substitution nur davon abhänge, dass in den Aethern die Karbonylgruppe mit keinen Radikalen in Verbindung stehen dürfe, die Kohlenstoff und Wasserstoff in direkter Bindung enthielten. Dass die zweite Karbonylgruppe im Oxalsäureaether nicht substituiert worden ist, liegt ihrer Ansicht nach allein daran, dass Bedingungen durch die zuerst erfolgte Reaktion eingetreten sind, die eine weitere Substitution nicht ermöglichen.

In dieser Voraussetzung prüften die beiden letztgenannten Forscher die Einwirkung von Zinkaethyl auf Ameisensäureaethylester und gelangten dabei in der That zu dem erwarteten sekundären Alkohol. Auf 1 Mol. Ameisensäureester und 4 Mol. Aethyljodid liessen sie neben einer kleinen Menge Zink soviel trockenes feinkörniges Zink einwirken, dass es gerade die Flüssigkeit überragte Nach erfolgter Reaktion, die unter Gasent-

[1]) Frankland u. Duppa. Ann. d. Ch. Ph. 135, 25, 29, 36.
[2]) Wagner und Saytzeff, Ann. d. Ch. Ph. 175, 351.

wicklung vor sich ging, wurde der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Hierbei wurde eine krystallinische Masse abgeschieden, die in einem Mörser zerstossen und behufs ihrer Zersetzung in kleinere Portionen in einen mit Wasser und Eis gefüllten Kolben eingetragen wurde. Nach Zusatz von Salzsäure wurde dann der entstandene Alkohol vom Zinkchlorid abdestilliert.

Da es W. und S. nicht gelang, den Alkokol durch Fraktionieren rein zu erhalteu, wurde er in das Jodid übergeführt und dies durch 48stündiges Kochen mit Bleioxydhydrat in den Alkohol wieder zurückverwandelt.

Nach öfterem Fraktionieren und Trocknen über Aetzbaryt lieferte die Analyse für den Amylalkohol stimmende Zahlen.

Die Reaktion verläuft nach den Ansichten von W. und S. in zwei Phasen, analog wie bei der Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Säurechloride (Butlerow):

I.

$$HCOOC_2H_5 + Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} = HC\,.\,C_2H_5\,(Zn\,OC_2H_5)\,OC_2H_5.$$

II.

$$HC\begin{matrix}C_2H_5\\-O\,Zn\,C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} = HC\begin{matrix}C_2H_5\\-C_2H_5\\O\,Zn\,C_2H_5\end{matrix} + Zn\begin{matrix}OC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$$

Durch Zersetzung mit Wasser entsteht hieraus:

$$HC\begin{matrix}C_2H_5\\-O\,Zn\,C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 2\,H_2O = HC\begin{matrix}C_2H_5\\.\,OH\\C_2H_5\end{matrix} + Zn\,(OH)_2 + C_2H_6.$$

Bei der Oxydation des zwischen 116° und 117° siedenden Alkohols erhielten W. und S. ein Keton, das sich bei weiterer Oxydation in Essigsäure und Propionsäure spaltete.

Dass eine Umlagerung im Molekül eingetreten ist, kann man nicht annehmen, denn auch Kanonnikoff und Saytzeff kamen bei Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkaethyl auf Ameisensäureester zu dem vorausgesehenen Alkohol, der dem Methylaethylcarbinol identisch war.

Tertiärer Amylalkohol.

Dimethylaethylcarbinol.

(Amylenhydrat.)

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C\,.\,OH.$$

Nachdem Berthelot gezeigt, dass das Aethylen und einige ihm homologe Kohlenwasserstoffe im Stande sind, sich mit Halogenwasserstoff zu vereinigen, und darauf Pelouze, Cahours und Schorlemmer diese Additionsfähigkeit für sämtliche Aethylenkohlenwasserstoffe bewiesen hatten, stellte Würtz[1]) im Jahre 1865 Versuche in dieser Richtung auch mit dem käuflichen Amylen an, das nach Balard durch Einwirkung von Zinkchlorid auf den Gährungsamylalkohol entsteht. Wie vorauszusehen war, erhielt W. beim Behandeln desselben mit Jodwasserstoffsäure jodwasserstoffsaures Amylen, das sich indess mit dem aus Amylalkohol dargestellten Jodamyl nicht als identisch erwies. Im Gegensatz zu letzterem war das jodwasserstoffsaure Amylen eine ziemlich unbeständige Verbindung, die bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd schon bei einer Temperatur von 0° in ein organisches Hydrat überging, welches W. als eine dem Amylalkohol isomere Verbindung erkannte. Nebenbei bekam er zugleich etwas Amylen, eine Erscheinung, welche er bei der Umwandlung von Jodamyl in den entsprechenden Alkohol nicht beobachten konnte. Der grösste Teil des öligen, aus jodwasserstoffsauren Amylen erhaltenen Reaktionsproduktes destillierte von 90°—110°, bei wiederholtem Fraktionieren näherte sich indess die Temperatur 105°.

Verschiedene vergleichende Untersuchungen mit Derivaten des neuen Alkohols und des gewöhnlichen Gährungsamylalkohols brachten weitere Beweise für die Isomerie derselben.

Zum Schluss seiner Abhandlung sagt dann Würtz: „Die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf jodwasserstoffsaures Amylen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur so energisch vor sich geht, zeigt an, dass die jodwasser-

---

[1]) Würtz, Ann. d. Ch. Ph. 125, 114.

stoffsäure nur schwach an das Amylen gekettet ist. Man kann also vermuten, dass in dieser Jodwasserstoffsäure-Verbindung und in dem ihr entsprechenden Hydrat, das im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Amylalkohol beim Behandeln mit Schwefelsäure nicht Amylschwefelsäure, sondern 2 Kohlenwasserstoffe (Di- und Triamylen) liefert, und als Amylenhydrat bezeichnet werden könnte, das Amylen noch seinen Charakter als zweiatomiges Radikal $C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$ bewahrt hat."

An seine frühere Arbeit anknüpfend, stellte dann Würtz[1]) genauere Untersuchungen mit dem jodwasserstoffsauren Amylen und dem Amylenhydrat an, wobei, wie er selbst sagt, die sonderbare Erscheinung zu Tage tritt, dass aus diesen beiden Verbindungen das Amylen mit Leichtigkeit abgespalten wird. W. betrachtet dies als ein charakteristisches Merkmal des jodwasserstoffsauren Amylens und des Amylenhydrats gegenüber den isomeren Jodamyl und Amylhydrat, und gelangt infolge dieser wiederholt beobachteten Erscheinung zu der Ueberzeugung, dass das Jod und der Wasserstoff, wie auch die Elemente des Wassers, bei der Vereinigung mit Amylen nicht etwa von den ungesättigten Kohlenstoffamylen fixiert werden, sondern sich vielmehr an das Molekül des Amylens, welches als Ganzes wirkt, anfügen.

Einige Jahre nach diesen Mittheilungen von Würtz erscheint dann eine Arbeit von Popoff[2]), in welcher die Darstellung des tertiären Amylalkohols aus Zinkmethyl und Propionylchlorid beschrieben wird.

Der Verfasser befolgt bei seinem Versuch genau die Vorschriften Butlerows, der bekanntlich nach dieser Methode zuerst sein Trimethylkarbinol dargestellt hat. Aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukt wurde der Alkohol auf Zusatz von Wasser als ölige Schicht abgeschieden, die zur Entfernung etwa entstandenen Ketons mit Natriumbisulfit geschüttelt, alsdann abgehoben und nach dem Trocknen der Destillation unterworfen wurde. Der erhaltene Amylalkohol siedet bei 98,5—102°, wird bei starker Kühlung (—17°) dickflüssig und syrupförmig und liefert bei der Oxydation Essigsäure.

Was die Konstitution des bisher so oft erwähnten „gewöhnlichen Amylens" und des daraus entstehenden

---

[1]) Würtz, Ann. d. Ch. Ph. 127, 236.
[2]) Popoff, Ann. d. Ch. Ph. 145, 292.

Amylenhydrats betrifft, so giebt darüber zuerst die Arbeit Flaritzkys[1]) (1875) einigen Aufschluss.

Kolbe betrachtete bekanntlich das Amylenhydrat als einen sekundären Alkohol und wurde in dieser Annahme durch einen Oxydationsversuch bestärkt, der ihm Essigsäure und eine Substanz, welche er für ein Keton $C_5H_{10}O$ hielt, lieferte. Auf Grund dieser Erscheinung fasste er das Amylenhydrat als Propylmethylkarbinol auf.

Würtz, der zu gleicher Zeit seine Oxydationsversuche anstellte, fand neben Essigsäure statt jenes Ketons von der Formel $C_5H_{10}O$ Aceton. Diese neue Beobachtung liess Markownikoff vermuten, dass das Amylenhydrat nicht Methylpropyl-, sondern Methylpseudopropylkarbinol sei. Zu derselben Ansicht gelangte auch Erlenmeyer infolge seiner Oxydationsversuche, die er mit dem gewöhnlichen Amylen vornahm, das ja nach den Angaben von Würtz dieselben Oxydationsprodukte liefern soll wie das Amylenhydrat; dem Amylen gab er danach die Formel des Pseudopropylaethylens $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH=CH_2$ und dem Alkohol in Uebereinstimmung hiermit die Formel des Methylpseudopropylkarbinols.

Als nun aber Flavitzky aus dem Amylenhydrat, welches er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gasförmiges gewöhnliches Amylen gewonnen hatte, selbst bei gemässigter Oxydation kein Methylpseudoketon, sondern stets nur Aceton erhielt, wurde damit die Annahme seiner Vorgänger, dass das Amylenhydrat sekundärer Natur sei, hinfällig.

F. stellte darauf das Amylenhydrat aus einem anderen Amylen dar, das Erlenmeyer bei der Behandlung des Jodids des Gährungsamylalkohols mit alkoholischer Kalilauge bekommen hatte und infolge der Identität seiner Oxydationsprodukte mit denen des gewöhnlichen Amylens auch mit diesem für identisch hielt.

F. widerlegte diese Behauptung E.'s, indem er konstatierte, dass der Siedepunkt des Erlenmeyer'schen Amylens 10^0 niedriger lag, als der des gewöhnlichen Amylens, das bei 35^0 siedet. Trotzdem lieferte ihm aber das aus jenem dargestellte Jodid durch Umwandlung in den Essigester und Verseifen des letzteren mit conc. wässeriger Kalilauge einen bei 103^0—104^0 siedenden Amylalkohol, der mit dem aus dem gewöhnlichen Amylen

[1]) Flaritzky, Ann. d. Ch. Ph. 179, 340.

dargestellten Amylenhydrat identisch war. Bei der Oxydation desselben entstand ebenfalls nur Essigsäure und Aceton, dagegen keine Spur von Methylpseudopropylketon.

Da F. das Amylenhydrat für einen tertiären Amylalkohol hielt, glaubte er, dem gewöhnlichen Amylen die Formel des Trimethylaethylen geben zu müssen; er nahm also bei der Entstehung desselben aus dem Gährungsamylalkohol eine molekulare Umlagerung an.

Mit einer kleinen Abänderung des Flaritzky'schen Darstellungsverfahrens gelang es Osipoff[1]) einige Jahre später, das Amylenhydrat aus dem gewöhnlichen Amylen zu gewinnen. Er liess nicht gasförmiges, sondern flüssiges Amylen auf eine Mischung von 2 Gewichtsteilen engl. Schwefelsäure und 1 Gewichtsteil Wasser einwirken und erzielte dabei einen Alkohol, der nach gehöriger Reinigung innerhalb 102° und 105° siedete und in seinen Eigenschaften mit dem Alkohol von Würtz und Kolbe als identisch erkannt wurde.

Endgültig entschieden wurde die Frage über die Konstitution des gewöhnlichen Amylens und des Amylenhydrats 1877 durch Wischnegradsky[2]).

Derselbe verglich den Alkohol, welchen er sich nach den Angaben Flaritzky's aus Amylen bereitet hatte, mit dem Präparat, das nach Popoff's Methode aus Propionylchlorid und Zinkmethyl dargestellt worden war. Hierbei ergab sich die Identität beider Substanzen.

Als W. jetzt den Versuch Münch's wiederholte und das Methylpseudopropylketon der Reduktion unterwarf, gewann er ein Produkt, das sich sowohl in Bezug auf den Siedepunkt (112,5°) wie auch in seinem Verhalten vollkommen von seinem Amylenhydrat unterschied.

Mit diesem Ergebnis der vergleichenden Untersuchung Wischnegradsky's war der letzte Zweifel über die Konstitution des Amylenhydrats beseitigt und endgiltig die tertiäre Natur desselben festgestellt.

---

[1]) Osipoff, Ber. d. d. ch. G. 8, 1240.
[2]) Wischnegradsky, Ann. d. Ch. Ph. 190, 336.

Experimenteller Teil.

Nachdem es Butlerow gelungen[1]) war, in einigermassen befriedigender Ausbeute aus dem tertiären Butyljodid das Trimethylacetonitril zu gewinnen, und dann Ladenburg[2]) erkannt hatte, dass seine Reduktionsmethode, die anfangs nur zur Umwandlung von Pyridinen in Piperidine Anwendung gefunden, sich auch zur Überführung von Nitrilen in Amine eignet, durfte man wohl annehmen, dass es kaum noch Schwierigkeiten haben könnte, mittels des von Hofmann[3]) angegebenen und später von Linnemann[4]) modificierten Verfahrens von dem durch Reduktion des Trimethylacetonitrils erhaltenen Amin zu dem letzten unbekannten Amylalkohol, dem „Tertiärbutylcarbinol", zu gelangen.

Linnemann[5]) hatte freilich bei Anwendung seines Verfahrens in der Propylen- und Butylenreihe die Erfahrung gemacht, dass statt der erwarteten primären die entsprechenden Iso-Alkohole entstanden waren, indess ist durch V. Meyer, Forster und Babieri[6]) nachgewiesen worden, dass das Reaktionsprodukt in jenen beiden Fällen ein Alkoholgemisch ist, in dem sich neben den Isoalkoholen in der Propylenreihe 42 Procent und in der Butylenreihe 70 Procent an normalem Alkohol finden.

Als dann später auch Frentzel[7]) in der siebenten und Freund und Herrmann[8]) in der sechsten Reihe bei Benutzung des Linnemann'schen Verfahrens zu dem ge-

---

[1]) Butlerow, Ann. d. Ch. Ph. 170, 154.
[2]) Ladenburg, Ber. d. d. ch. G. 18, 2956.
[3]) Hofmann, Ann. d. Ch. Ph. 75, 356.
[4]) Linnemann, Ann. d. Ch. Ph. 144, 131.
[5]) Linnemann. Ann. d. Ch. Ph. 161, 43.
[6]) V. Meyer, Forster, Barbieri Ber. d. d. ch. G. 9, 535. Ber. d. d. ch. G. 10, 132.
[7]) Frentzel, Ber. d. d. ch. G. 16, 744.
[8]) Freund u. Herrmann, Ber. d. d. ch. G. 22.

wünschten Resultat kamen, also eine glatte Umwandlung des Amins in den primären Alkohol ohne Aenderung der Bindungsweise konstatieren konnten, liess sich kaum noch an der Möglichkeit zweifeln, das Tertiärbutylcarbinol auf dem angegebenen Wege zu erhalten.

Um die Untersuchungen in dieser Richtung ausführen zu können, musste ich mir in erster Linie tertiäres Butylcyanid oder Trimethylacetonitril, wie ich es bisher genannt habe, darstellen. Der Weg, den ich hierbei einzuschlagen hatte, war mir bereits durch die Arbeiten Butlerow's[1]) vorgeschrieben, sodass ich nur die Angaben dieses Forschers zu beobachten brauchte, um von dem tertiären Butylalkohol zu dem Jodid und weiter zum Cyanid zu gelangen.

Als Ausgangsmaterial diente mir tertiärer Butylalkohol, der von der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebracht wird.

Die Umwandlung desselben in das Jodid wurde durch Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure herbeigefürt, welche ich nach einer von Prof. Heumann (Zürich) angegebenen Methode darstellte. Hiernach lässt man eine Lösung xon 2 Teilen Jod und 1 Teil Jodwasserstoffsäure (1,7) durch einen Hahntrichter langsam in eine tubilierte Retorte tropfen, welche die berechnete Menge amorphen Pophor enthält. Anfangs findet die Wirkung ohne äussere Wärmezufuhr statt, später, nachdem die Lösung vollständig eingetragen, muss dagegen die Reaktion durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Bei einer regelmässigen Entwicklung von Jodwasserstoffgas genügte 5 stündiges Einleiten in 100 gr des gut gekühlten Alkohols, um die ganze Menge in das Jodid überzuführen.

Das erhaltene Reaktionsprodukt bestand aus zwei Schichten, von denen die untere ölige Jodid, die obere wässerige Jodwasserstoffsäure war; sobald jedoch die wässerige Schicht infolge fortgesetzter Aufnahme von Jodwasserstoffgas specifisch schwerer geworden war als das Jodid, senkte sie sich naturgemäss auf den Boden des Gefässes, und das Jodid schwamm dann oben. Zur Entfernung des überschüssigen Jods wurde alsdann die ölige Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, von letzterer wieder durch Tropftrichter getrennt und über Chlorcalium getrocknet. 100 gr Alkohol lieferten mir auf diese Weise 210 gr Jodid, welche

[1]) Butlerow, Ann. d. Ch. Ph. 144, 170, 145.

zur Darstellung des tertiären Butylcyanids weiter verarbeitet wurden.

So glatt die Reaktion bei der Überführung des Trimethylcarbinols in das Jodid verlief, so wenig befriedigend waren die Ausbeuten bei der Bereitung des tertiären Butylcyanids. Nach Butlerows Vorschrift wurden 100 gr wasserfreies Jodid und 100 gr trockenes, fein gepulvertes Kaliumquecksilbercyanid mit 75 gr Talkum, welches als indifferentes Pulver eine allzustarke Harzbildung verhindern soll, in einem Kolben zu einem dicken gleichartigen Brei vermengt. Da nun erfahrungsgemäss die gewöhnliche Temperatur in diesem Fall für die Bildung des Nitrils die günstigste ist, so wurde der Kolben mit dem Gemenge in einen grossen Kübel voll Wasser von gewöhnlicher Temperatur gestellt und hier sich mehrere Stunden selbst überlassen. — Nach Verlauf der Reaktion wurde zu dem Brei, der nun durch das entstandene Harz rotbraun gefärbt war, Wasser hinzugefügt, und das Ganze auf dem Paraffinbad der Destillation unterworfen. Sobald mit den Wasserdämpfen keine Öltropfen mehr übergingen, wurde die Operation unterbrochen und die in der Vorlage befindlichen beiden Schichten, von denen die untere zum grossen Teil Wasser, die obere ein gelblich gefärbtes Öl war, von einander getrennt.

Beim Überdestillieren mit Wasserdämpfen habe ich es übrigens vorteilhaft gefunden, das zuerst übergehende heller gefärbte Öl für sich aufzufangen, ebenso das etwas rötlicher gefärbte, da das erstere eine ziemlich beträchtliche Menge Nitril liefert, während in dem letzteren wenig oder garnichts von diesem Körper vorhanden ist.

Das erhaltene ölige Rohprodukt wurde mit einer wässerigen Potaschelösung geschüttelt, von der letzteren wieder getrennt und darauf über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

Bei der fraktionierten Destillation des Öles gingen unterhalb 90° nur geringe Spuren einer schwach gefärbten Flüssigkeit über, dagegen erhielt ich von 90°—120°, wo die Destillation energischer verlief, eine ziemliche Quantität eines fast farblosen Produktes, welche für sich aufgefangen wurde, da in ihr die Hauptmenge des gesuchten Nitrils enthalten ist. Von 120°—155° stieg die Temperatur etwas schneller, ohne dass eine bedeutende Menge Öl überging, erst bei 155° wurde die Destillation wieder lebhafter. Das zwischen 155° und 165° übergehende Produkt wurde wieder gesondert aufgefangen, da die oberhalb dieser

Temperatur noch überdestillierenden Spuren von Öl durch ihre dunklere Färbung nur eine Verunreinigung dieser Fraktion bewirkt hätten. Die im Fraktionierkolben zurückbleibende Masse bestand aus einer rotbraunen Schmiere.

Für uns haben nur die beiden Fraktionen von 90°—120° und von 155°—165° besonderes Interesse; die erstere, weil sie fast die ganze Menge des Trimethylacetonitrils enthält, die letztere, weil sie zum grossen Teil aus einem Öl besteht, welches in seinen Eigenschaften, wie auch in manchen Reaktionen grosse Ähnlichkeit mit dem besagten Nitril hat. Bei einer nochmaligen Fraktionierung des zwischen 90°—120° siedenden Produktes ging der bei weitem grösste Teil zwischen 99° und 110° über, indem sich die Temperatur zur Konstanz bei 106° neigte. Derselbe bestand, wie die darauf vorgenommene Reduktion bewies, fast ausschliesslich aus reinem Nitril; so lieferten 200 gr Jodid, die ungefähr 100 gr Trimethylcarbinol entsprechen, 14 gr von diesem reinen, wasserklaren Nitril, gleich 15 Procent der theoretischen Menge.

Bei dem wiederholten Fraktionieren machte ich die Beobachtung, dass bei der Benutzung von recht kaltem Kühlwasser das Nitril im Rohr des Liebig'schen Kühlers erstarrte. Ich benutzte diese Gelegenheit, um aus dem fest gewordenen Produkt etwas analysenreines Material zu gewinnen, indem ich durch Schräghalten des Kühlers das nicht erstarrte Öl ablaufen liess und dann von dem zurückbleibenden krystallinischen, allmählich wieder schmelzenden Nitril eine Probe zur Analyse auffing.

Von 2 Analysen, die ich von bei 105°—106° siedendem Öl ausgeführt, hatte ich in Übereinstimmung mit Butlerow, der das Nitril auch nicht analysenrein erhielt, keine stimmenden Zahlen bekommen;

	Theorie.			Versuch.	
				I.	II.
C_5	60	72,29	pCt.	73,9 pCt.	73,7 pCt.
H_9	9	10,84	„	11,6 „	12,0 „
N	14	16,87	„	—	—
	83	1—,00	pCt.		

Erst die Elementaranalyse des durch Krystallisation gereinigten Nitrils lieferte mir befriedigende Zahlen und damit den Beweis, dass ich chemisch reines Nitril in Händen hatte. Sie ergab folgende Werte:

0,1574 gr Substanz gaben 0,4150 gr CO_2.
und 0,1588 gr H_2O.

Theorie.	Versuch.
C 72,29 pCt.	71,92 pCt.
H 10,84 „	11,20 „

Zur genaueren Charakterisierung des Trimethylacetonitrils wurden nun einige Derivate desselben dargestellt.

Amenylamidoxim.

$$(CH_3)_3\ C.\ C\begin{matrix}NOH.\\ NH_2.\end{matrix}$$

Bei der Darstellung dieses Körpers benutzte ich die Methode von Nordmann[1]), dem es durch geringe Abänderung des Tiemann'schen Verfahrens gelungen ist, einen Weg zu finden, um auch Nitrile der Fettreihe in Amidoxime überzuführen.

Eine Lösung von 1,7 gr Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig heissem Wasser wurde nach dem Erkalten mit 2 gr Trimethylacetonitril und soviel Alkohol versetzt, bis eine klare Lösung entstand. Zu diesem Gemisch wurde in kleinen Portionen eine Lösung von 0,6 gr Natrium in absolutem Alkohol hinzugetügt, indem dabei der Kolben mit Eis gekühlt und nach jedesmaligem Zusatz von Natriumalkoholat umgeschüttelt wurde. Sofort machte sich eine Abscheidung von Chlornatrium bemerkbar. Das Gemenge wurde alsdann 80 Stunden bei einer Temperatur von 50°—60° digeriert, das Kochsalz nach Verlauf dieser Zeit abfiltriert und das Filtrat eingedampft.

Da eine Probe des krystallinischen Rückstandes sich zum grossen Teil in Benzol löste, behandelte ich die ganze Krystallmasse mit diesem Lösungsmittel und liess nach dem Abfiltrieren der letzten, nicht in Lösung gegangenen Spuren von Kochsalz das Benzol langsam verdunsten. Es blieben schön ausgebildete, weisse Krystalle zurück, die scheinbar dem klinorhombischen System angehörten.

Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol zeigte der neue Körper noch keinen konstanten Schmelzpunkt, was jedenfalls durch Spuren von anhaftendem Benzol verursacht wurde; erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aether und Trocknen der Substanz bei 50° schmolz dieselbe konstant bei 115°—116°.

[1]) Nordmann, Ber. d. d. ch. G. 17, 2746.

Die Analyse führte zu den von der Theorie verlangten Zahlen:

0,2406 gr Subst. gaben 0,4560 gr CO_2 u. 0,2319 gr H_2C.

	Theorie.		Versuch.
C_5	60	51,72 pCt.	51,70 pCt.
H_{12}	12	10,35 „	10,71 „
N_2	28	24,14 „	
O	16	13,79 „	
	116	100,00 pCt.	

Amenylmonophenylamidin.

$$(CH_3)_3.\ C.\ C\begin{cases} N.C_6H_5 \\ NH_2. \end{cases} C_2O_4H_2.$$

Nach der Vorschrift von Bernthsen wurde ein Gemisch von 3 gr Nitril und 4,7 gr Anilinchlorhydrat im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 24 Stunden einer Temperatur von 170° ausgesetzt. Das Reaktionsprodukt, das zum Teil flüssig war, z. T. als dicker Syrup an der Wandung des Rohres haftete, wurde mit Wasser herausgespült und die erhaltene bräunlich gefärbte wässerige Lösung von dem in Wasser ungelöst gebliebenen Rückstand abfiltriert. Zur Entfernung des Farbestoffes schüttelte ich, genau den Angaben des B.'s folgend, die Lösung mit Aether und Chloroform. Die Färbung nahm dabei wohl ab, war indess nicht vollständig zu beseitigen. Nach der Trennung des zuletzt angewandten Extraktionsmittels von der wässerigen Lösung und Eindampfen der letzteren auf dem Wasserbade blieb eine zähe, syrupöse Masse zurück, die mit Krystallen vermengt war. Trotz der verschiedensten Versuche, das salzsaure Amidin aus dem Syrup krystallinisch zu gewinnen, musste schliesslich von diesem Vorhaben Abstand genommen und der bereits von B. angegebene Weg eingeschlagen werden; mit anderen Worten, es musste das Amidin aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt und darauf in das oxalsaure Salz umgewandelt werden.

Zu diesem Zweck nahm ich den Syrup wieder mit Wasser auf, setzte Ammoniak hinzu und beobachtete nun eine milchige Trübung der Flüssigkeit, die wahrscheinlich durch ausgeschiedenes Amidin verursacht wurde. Das freie Amidin wurde schnell mit Chloroform ausgezogen,

wobei das Lösungsmittel eine bräunliche Färbung annahm.

Als ich hierzu die berechnete Menge Oxalsäure in alkoholischer Lösung hinzufügte, fiel sofort ein aus weissen, bläulich schimmernden Blättchen bestehender Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, auf Ton getrocknet und darauf verschiedene Male aus heissem Alkohol umkrystalisiert. Hiernach zeigte er völlig die Eigenschaften des ox alsauren Anilins, welches auch B. bei der Darstellung des Aethenylmonophenylamidins bekommen hatte. Das alko olische Filtrat wurde auf dem Wasserbade von Chloroform befreit und weiter eingeengt, ohne dass indess das oxalsaure Amidin Neigung zeigte, auszukrystallisieren. Erst der Zusatz von Aether bewirkte die Ausscheidung eines Oeles, das durch Reiben in den krystallinischen Zustand überging. Die Krystalle wurden einige Mal aus Alkohol durch Zusatz von Aether umkrystallisiert und so als weisse seideglänzende Nädelchen erhalten, die bei 192° unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

Zwei Oxalsäurebestimmungen lieferten den Beweis, dass der neue Körper oxalsaures Amenylmonophenylamidin, und nicht, wie es ja auch hätte möglich sein können, oxalsaures Anilin war.

I. 0,1490 gr Subst. gaben 0,0326 gr CaO=0,05239 gr $C_2O_4H_2$.

II. 0,1772 gr Subst. gaben 0,0355 gr CaO=0,05706 gr $C_2O_4H_2$.

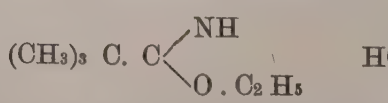
Theorie.	Versuch.	
$C_2O_4H_2$ 33,83 pCt.	I.	II.
	35,09 pCt.	32,2 pCt.

Oxalsaures Anilin.

Theorie: 49,18 pCt. $C_2O_4H_2$.

Leider reichte die Substanz nicht aus, um aus dem oxalsauren Salz das freie Amidin darzustellen.

Amenylimidoaethylaether.



In eine Mischung gleicher Moleküle Trimethylaoetonitril und absol. Alkohol wurde unter Kühlung mit Eis trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Das

Reaktionsprodukt war eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, die neben dem stechenden Salzsäure- einen angenehmen fruchtartigen Geruch zeigte. Da auch nach längerem Reiben keine Krystallisation eintrat, brachte ich die dickflüssige Masse unter einen Luftpumpenexsiccator über conc. Schwefelsäure und festes Natriumhydrat, wo dieselbe nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei erstarrte. Die auf Ton getrockneten Krystalle des salzsauren Imidoaethers bilden weisse Nadeln, die unter dem Mikroskop als kleine Stengel erscheinen und konstant bei 118°—119° schmelzen.

Das

salzsaure Amylamin

$(CH_3)_3\ C\,.\,CH_2\ NH_2.\ HCl.$

erhielt ich bei Anwendung des Ladenburg'schen Reduktionsverfahrens auf Trimethylaoetonitril. Zu einem Vorversuch wurden in einem geräumigen Kolben ungefähr 3 gr Nitril in der 10 fachen Menge absoluten Alkohol gelöst und in diese Lösung durch einen aufrechtstehenden Kühler ganz allmählich 10 gr Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Sobald sich bei dieser Operation Natriumaethylat auszuscheiden begann, wurde absol. Alkohol nachgegossen und mit dem Eintragen von Natrium weiter fortgefahren. Nach beendigter Reaktion wurde die ganze Mischung auf dem Sandbade gelinde erhitzt, bis dieselbe vollkommen klar erschien. Das gebildete Amin wurde aus der alkoholischen Lösung mit Wasserdämpfen in eine Vorlage, die etwas verdünnte Salzsäure enthielt, übergetrieben und das salzsaure Destillat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand bildete eine weisse, krystallinische Masse, die sich bis auf geringe Spuren in absolutem Alkohol löste; ein Beweis, dass neben dem Chlorhydrat der Base sehr wenig Chlorammonium entstanden war. Die filtrierte alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen das salzsaure Amylamin als einen weissen, krystallinischen, luftbeständigen Körper, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in schönen Schuppen erhalten wurde, die sich äusserst leicht in Wasser lösen und bei 275° (ungefähr) schmelzen.

Eine Probe des Chlorhydrats gab auf Zusatz von conc. Kalilauge ein Öl, das basischen Geruch zeigte und sich schnell an der Luft verflüchtigte. Beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge machte sich der charakteristische Isonitrilgeruch bemerkbar.

Die Elementaranalyse gab die von der Theorie verlangten Zahlen:

0,1721 gr Subst. gaben 0,3075 gr CO_2 und 0,1767 gr H_2C.

	Theorie.		Versuch.
C 60	48,58	pCt.	48,72 pCt.
H 14	11,34	„	11,41 „
N 14	11,34	„	
Cl 35,5	28,74	„	
123,5	100,00	pCt.	

Platindoppelsalz.

$Pt\ Cl_4\ 2\ [(CH_3)_3\ C\ .\ CH_2\ NH_2\ .\ HCl.]$

Eine Probe des Chlorhydrats der Base wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und mit Platinchlorid versetzt. Aus der Mischung scheidet sich beim Einengen das Platindoppelsalz in gelben glänzenden Blättchen ab.

0,1110 gr Subst. gaben 0,0363 gr Pt.

Theorie.	Versuch.
Pt: 33,3 pCt.	32,7 pCt.

Das

Golddoppelsalz.

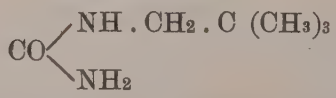
$An\ Cl_3\ [(CH_3)_3\ C\ .\ CH_2\ NH_2\ HCl]$

krystallisiert sich in schönen, citronengelben Nädelchen. Seine Darstellung wurde in analoger Weise ausgeführt, wie diejenige des Platindoppelsalzes.

0,1115 gr Subst. gaben 0,0511 gr An.

Theorie.	Versuch.
An: 46,03 pCt.	45,83 pCt.

Amylharnstoff.



Eine wässerige Lösung des Chlorhydrats wird mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Kaliumcyanat versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Der Rückstand

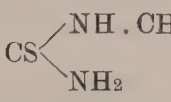
wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung von dem bei der Reaktion entstandenen Chlorkalium, das ungelöst bleibt, abfiltriert. Nachdem das Filtrat wieder zur Trockne gebracht, wurde als Rückstand ein weisses, krystallinisches Produkt erhalten, welches nach öfterem Umkrystallisieren aus Aether glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 145° bildet.

Der neue Amylharnstoff löst sich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Wasser und Aether; in Ligroïn ist er unlöslich. Die Analyse gab folgende Werte:
0,1654 gr Subst. gaben 0,3351 gr CO_2 u. 0,1655 gr H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C 72	55,38	pCt.	55,30 pCt.
H 14	10,77	„	11,06 „
N 28	21,54	„	
O 16	12,31	„	
130	100,00	pCt.	

In analoger Weise den

Amylsulfoharnstoff



aus dem Chlorhydrat und Rhodanammonium darzustellen, ist mir nicht geglückt. 1 gr Chlorhydrat und 1 gr Rhodanammonium wurden in absolut alkoholischer Lösung ungefähr 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die zurückgebliebene Krystallmasse mit wenig absol. Alkohol digeriert. Nicht in Lösung gegangenes Chlorammonium wurde abfiltriert und alsdann derselbe Prozess noch zweimal wiederholt. Wie die Wasserlöslichkeit des Reaktionsproduktes und der beim Behandeln desselben mit Natriumhydrat auftretende basische Geruch bewiesen, bestand dasselbe nicht aus dem gewünschten Sulfoharnstoff, sondern aus sulfocyansaurem Amylamin. Als ich dasselbe im Luftbade einer Temperatur von 130°—140° aussetzte, um die Umsetzung in den isomeren Sulfoharnstoff zu bewirken, war eine Zersetzung des betreffenden Körpers vor sich gegangen.

Amylamin.

$(CH_3)_3\ C\ .\ CH_2\ .\ NH_2$.

Eine conc. wässerige Lösung von 6 gr Chlorhydrat wurde vorsichtig mit Aether überschichtet und mit einem geringen Ueberschuss von gepulvertem Alkali versetzt. Das in Freiheit gesetzte und vom Aether aufgenommene Amin wurde mit diesem von der wässerigen Schicht abgehoben, und letztere, da sie noch basischen Geruch zeigte, zum zweiten Mal mit diesem Extraktionsmittel geschüttelt. Die vereinigten Aethermengen wurden bis zum anderen Tage über Stangenkali stehen gelassen, darauf filtrirt und der Aether bis auf geringe Spuren langsam verdunstet. Dieser letzte Rest von Aether wurde mit dem Amylamin in ein Fraktionierkölbchen gegossen und hieraus durch ganz gelindes Erwärmen verjagt. Die Temperatur stieg danach schnell auf 70° und neigte zur Konstanz bei 82°—83°, wo der bei weitem grösste Teil der Flüssigkeitsmenge überdestillierte Von dieser letzten Fraktion wurde sofort ein vorher zu diesem Zweck gewogenes Kügelchen zur Analyse gefüllt.

Das neue Amylamin ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem, ammoniakalischem Geruch, die an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure schnell in das leicht zerfliessliche Carbonat übergeht und bei 82°—83° siedet.

Mit Schwefelkohlenstoff bildet es unter Wärmeentwicklung schöne weisse Krystalle von amyldithiocarbamin. saurem Amylamin

$$CS\begin{cases} NH\ .\ CH_2\ C\ .\ (CH_3)_3. \\ SH\ NH_2\ CH_2\ .\ C\ .\ (CH_3)_3. \end{cases}$$

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1316 gr Subst. gaben 0,3314 gr CO_2 u. 0,1833 gr H_2O.

	Theorie.	Versuch.
C 60	68,97 pCt.	68,68 pCt.
H 13	14,94 „	15,47 „
N 14	16,09 „	
87	100,00 pCt.	

Diamyloxamid.

$CO\ .\ NH\ .\ CH_2\ .\ C\ (CH_3)_3$.
$CO\ .\ NH\ .\ CH_2\ .\ C\ (CH_3)_3$.

2 gr salzs. Amylamin wurden auf die angegebene Weise in die freie Base umgewandelt. Die aetherische Lösung derselben wurde etwas eingeengt, mit 1 gr Oxal-

aether versetzt und die Mischung unter Rückfluss etwa eine Viertelstunde gekocht. Bei dieser Operation verflüchtigte sich bereits der grösste Teil des Aethers, so dass ich den Kolbeninhalt nur in eine flache Schale zu giessen brauchte, um den neuen Körper in schönkrystallinischem Zustand zu erhalten. Die Krystalle lösten sich leicht in heissem Alkohol und fielen beim Erkalten wieder aus, als weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 165°.

Das Diamyloxamid löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, ist dagegen unlöslich in Wasser.

0,2944 gr Subst. gaben 0,6823 gr CO_2 u. 0,2866 gr H_2O

		Theorie.	Versuch.
C_{12}	144	63,16 pCt.	63,17 pCt.
H_{28}	24	10,53 „	10,82 „
N_2	28	12,28 „	
O_2	32	14,03 „	
	228	100,00 pCt.	

Symmetrischer Phenyl-Amylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH \cdot CH_2 \cdot C \cdot (CH_3)_3. \\ NH \cdot C_5H_6. \end{cases}$$

Zu der alkoholischen Lösung, von 0,7 gr Base, welche unter Rückfluss gekocht wurde, fügte ich langsam in kleinen Portionen etwas weniger als die berechnte Menge Phenylcyanat hinzu und fuhr mit dem Erhitzen auf dem Wasserbade ungefähr noch eine Stunde fort. Trotzdem nach Verlauf dieser Zeit noch nicht alles Phenylcyanat in Reaktion getreten, wie durch den Geruch zu erkennen war, wurde das Gemisch zur Trockne gebracht. Der Alkohol hinterliess dabei ein krystallinisches Produkt, das aus einer alkoholisch-aetherischen Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Wasser in weissen Nädelchen erhalten wurde.

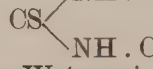
Der symmetr. Phenyl-Amylharnstoff schmilzt bei 155°, ist in Alkohol und heissem Aether löslich, in Ligroïn und Wasser unlöslich.

0,2429 gr Subst. gaben 0,6244 gr CO_2 u. 0,1970 gr H_2O.

		Theorie.	Versuch.
C_{12}	144	69,90 pCt.	70,10 pCt.
H_{18}	18	8,74 „	9,05 „
N_2	28	13,59 „	
O	16	7,77 „	
	206	100,00 pCt.	

Der

Symmetr. Phenyl-amylsulfoharnstoff.



wird in analoger Weise wie der vorhergehende Harnstoff gewonnen, wenn man statt Phenylcyanat Phenylsenföl zur Reaktion benutzt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Harnstoff in schön ausgebildeten, langen glänzenden Nadeln gewonnen, die bei 136° schmelzen. Sie sind löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroïn und Wasser.

0,2801 gr Subst. gaben 0,6676 gr CO_2 u. 0,2106 gr H_2O.

		Theorie.	Versuch.
C_{12}	144	64,87 pCt.	65,00 pCt.
H_{18}	18	8,11 „	8,35 „
N_2	28	12,61 „	
S	32	14,41 „	
	222	100,00 pCt.	

Amylalkohol.

Zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von 15 gr Amylaminchlorhydrat wurde frisch bereitetes Silbernitrit im Ueberschuss hinzugefügt und das Gemenge bei einer Temperatur von 40°—50° digeriert. Es trat sofort partielle Reaktion ein, wie an dem kampferartigen Geruch und an dem allmählichen Aufschäumen zu erkennen war. Als sich nach einigen Stunden das Filtrat noch chlorhaltig erwies und auch durch weiteres Digerieren die Umsetzung nicht zu Ende gebracht werden konnte, wurde von neuem frisch gefälltes salpetrigsaures Silber zu der filtrierten Lösung hinzugegeben, und so die letzten Spuren von unverändertem Chlorhydrat in salpetrigsaures Amin übergeführt. Das gebildete Chlorsilber und nicht in Reaktion getretenes Silbernitrit wurden darauf abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und das Filtrat einige Tage in einen Luftpumpenexsiccator über conc. Schwefelsäure gestellt, da eine Probe desselben beim Erhitzen im Reagensglase nicht die erwarteten beiden Schichten von Alkohol und Wasser lieferte. Erst als der Schaleninhalt bis zur Syrupkonsistenz eingeengt war, wurde derselbe in eine tubulierte Retorte gegossen und durch gelindes Erwärmen seine Zersetzung bewirkt. Sofort begann unter Auf-

schäumen der Flüssigkeit eine lebhafte Stickstoffentwicklung, die bald so energisch wurde, dass der ganze Retorteninhalt unter einer explosionsartigen Erscheinung durch den vorgelegten Kühler schoss, wobei mir mein sämtliches Material verloren ging.

Wie sich bei späteren Darstellungsversuchen herausgestellt hat, lag die Schuld des Misslingens der Operation an allzustarker Konzentration der Lösung, wie auch an der zu grossen Wärmezufuhr.

Den zweiten Versuch zur Darstellung des Alkohols führte ich genau wie beim ersten Male aus, nur mit dem Unterschiede, dass zum Schluss die etwas weniger konzentrierte Lösung von Amylnitrit mit grösserer Vorsicht destilliert wurde. Statt eines Sandbades benutzte ich ein Kupferdrahtnetz und führte mit einer möglichst kleinen, leuchtenden Flamme so viel Wärme hinzu, als ich gerade für eine regelmässige Stickstoffentwicklung für gut befand. Die Destillation der verhältnismässig geringen Flüssigkeitsmenge dauerte wohl eine volle Stunde. In der Vorlage befanden sich zwei Schichten, von denen die obere gelbgefärbte Alkohol, die untere Wasser war. Dieselben wurden mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, um etwa vorhandenes Amin zu binden, und dann durch einen Tropftrichter von einander geschieden. Aus der wässerigen Schicht liessen sich noch beträchtliche Mengen Alkohol durch Zusatz von Potasche aussalzen, sodass schliesslich 20 gr Chlorhydrat, die in Arbeit genommen waren, fast 7 gr rohen Alkohol lieferten.

Nach dem Trocknen des Rohproduktes über geglühtem kohlensauren Kali wurde dasselbe der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging zwischen 90° und 113° über, während oberhalb dieser Temperatur so gut wie nichts erhalten wurde — das Thermometer stieg schnell auf 170°. Bei nochmaliger Destillation der Hauptfraktion wurde der bei weitem grösste Teil zwischen 100° und 105° aufgefangen. Derselbe wurde 5 Stunden bei einer Temperatur von 60°—70° über wasserfreiem Bariumoxyd digeriert, die Nacht hindurch über frischem Bariumoxyd stehen gelassen und darauf von neuem fraktioniert. Diesmal ging die Hauptmenge des Alkohols zwischen 101° und 103° über. Eine Probe dieser Fraktion wurde zur Analyse verwandt, die indes wenig befriedigende Zahlen lieferte:

0,2438 gr Substanz gaben 0,5962 gr CO_2
u. 0,2984 gr H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_5	60	68,18 pCt.	66,69 pCt.
H_{12}	12	13,64 „	13,60 „
O	16	18,18 „	
	88	100,00 pCt.	

In der Annahme, dass die Verunreinigung des Alkohols durch Spuren von Wasser hervorgerufen würde, versuchte ich die Entwässerung mit wasserfreiem Kupfersulfat zu bewerkstelligen. Das Trockenmittel, wie auch die Lösung nahmen sofort eine intensiv blaue Färbung an, ein Beweis, dass der Alkohol noch wasserhaltig war. Da Tags darauf das Gemenge sich in einen dicken, gleichmässigen Brei verwandelt hatte, wurde der Alkohol sofort wieder in ein Fraktionierkölbchen überdestilliert, wo er über wasserfreiem Bariumoxyd noch 3 Tage stehen blieb. Hierauf wurde der Amylalkohol direkt vom Bariumoxyd abdestilliert und sein Siedepunkt bei 102°—103° beobachtet.

Eine Analyse dieser Fraktion ergab folgende Werte:

0,1870 gr Substanz gaben 0,4618 gr CO_2
u. 0,2306 gr H_2O.

	Theorie.	Versuch.
C	68,18 pCt.	67,35 pCt.
H	13,64 „	13,70 „

Eine zweite Analyse, die ich in der Weise ausführte, dass ich nach der Verbrennung Sauerstoff durch das Rohr leitete, lieferte folgende Zahlen:

0,2806 gr Substanz gaben 0,7000 gr CO_2
u. 0,3577 gr H_2O.

	Theorie.	Versuch.
C	68,18 pCt.	68,04 pCt.
H	13,64 „	14,13 „

Der erhaltene Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von intensiv kampferartigem Geruch, die mit hell leuchtender Flamme verbrennt. Er ist in Wasser etwas löslich, kann daraus aber durch Potasche wieder ausgesalzen werden. Sein Siedepunkt liegt bei 102°—103°, das spec. Gew. ist 0,8122 (bei 20°).

Es ist eine auffallende Erscheinung, dass der entstandene Alkohol einen verhältnismässig niedrigen Siedepunkt besitzt, was mit seiner Eigenschaft als primärer

Alkohol wenig in Einklang steht und ebensowenig mit dem Gesetz der konstanten Siedepunktsdifferenz zwischen den Alkoholen und den zugehörigen Carbonsäuren übereinstimmt.

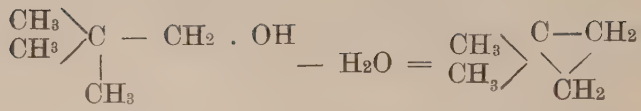
	Sdpkt.	
Normale Valeriansäure	184°	47°
Norm. Amylalkohol	137°	
Isovaleriansäure	175°	44°
Isoamylalkohol	131°	
Methylaethylessigsäure	175°	47°
Methylcarbincarbinol	128°	
Trimethylessigsäure	164°	62°
(Tertiärbutylcarbinol?)	102°	
	[118°]	[46]

Danach zu schliessen müsste also der Siedepunkt des neuen Amylalkohols ungefähr bei 118° liegen, während er thatsächlich 16° niedriger siedet, also genau da, wo auch ein isomerer Alkohol der Reihe, das Amylenhydrat, seinen Siedepunkt hat. Wenn sich dieser Alkohol etwa statt des gesuchten Tertiärbutylcarbinols gebildet haben sollte, so müsste man annehmen, dass durch Abspaltung und Wiederanlagerung von Wasser, also intermediärer Bildung eines Kohlenwasserstoffes, diese Umgestaltung des Moleküls vor sich gegangen ist.

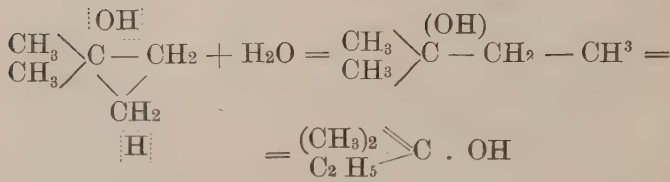
Dass in der That derartige Umlagerungen bei der Behandlung von Aminen mit salpetriger Säure eintreten können, ist ja bereits bei Beginn des experimentellen Teiles erwähnt worden; in dem vorliegenden Fall sollte man jedoch annehmen, dass eine solche Umsetzung nicht eintritt, weil in dem zu erwartenden Alkohol $(CH_3)_3$ C . CH_2 . OH das der „CH_2 . OH“ Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom keinen freien Wasserstoff enthält, die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs daher ausgeschlossen erscheint.

Wenn das Amylenhydrat dennoch entstanden sein sollte, so wäre diese Reaktion nur durch eine Umlagerung von tiefgreifender Art zu erklären. Vielleicht bildet sich, indem die Hydroxylgruppe des ursprünglich entstandenen Alkohols mit einer der drei Methylgruppen reagiert, eine Trimethylenverbindung, die unter Addition von Wasser sofort wieder aufgespalten wird.

I.



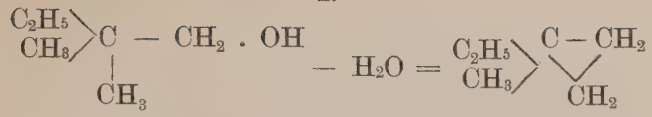
II.



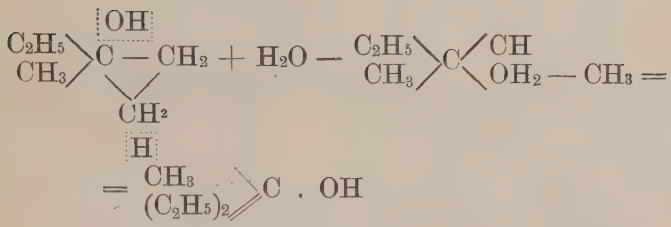
Durch einen Oxydationsversuch, den ich mit dem Rest des mir zu Gebote stehenden Materials ausführte, hoffte ich den Entscheid über die Natur des Alkohols herbeizuführen. Leider missglückte dieser Versuch. Da ich nun die ganze Reihenfolge der langwierigen Operationen vom Tertiärbutyljodid bis zum Amylalkohol hätte wiederholen müssen, um etwas Material zur Oxydation zu bekommen, und es überdies doch sehr fraglich erscheint, ob es mit so geringen Mengen, wie sie mir immer nur zur Verfügung standen, überhaupt möglich ist, die Frage über die Konstitution des erhaltenen Alkohols endgültig zu entscheiden, so nahm ich von der Wiederholung dieses Versuches Abstand.

Sollte in der That eine Umlagerung bei der Zersetzung des salpetrigsauren Amins vor sich gegangen sein, so ist wohl zu erwarten, dass sich diese Erscheinung wiederholen wird, wenn man die gleichen Versuche, die in der vorliegenden Arbeit mit dem Trimethylcarbinol ausgeführt sind, mit einem ganz analogen tertiären Alkohol, nämlich mit dem Amylenhydat, das auch bedeutend leichter zugänglich ist, als der entsprechende Butylalkohol, anstellt. Es müsste also in erster Linie aus dem Amylenhydrat das Jodid, hieraus das Cyanid und aus diesem durch Reduktion das Amin dargestellt werden, das dann beim Behandeln mit salpetriger Säure einen primären Alkohol der sechsten Reihe von der Formel $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,CH_2OH$ geben müsste, oder, wenn die Reaktion analog der unserigen verläuft, das Methyldiaethylcarbinol, das bereits dargestellt worden ist.

I.



II.



Methyldiaethylcarbinol.

Diese Untersuchungen sind denn auch in letzter Zeit auf Veranlassung des Herrn Dr. M. Freund in Angriff genommen, und es ist zu hoffen, dass dieselben zur Aufklärung der Frage beitragen werden, ob in unserem Fall eine Umlagerung eingetreten ist oder nicht.

Das bei 160° siedende Oel

(erhalten als Nebenprodukt bei der Darstellung des Trimethylacetonitrils).

Bei der Besprechung des Darstellungsverfahrens des tertiären Butylcyanids ist bereits darauf hingewiesen worden, dass sich bei der Gewinnung des besagten Cyanids neben diesem in nicht unbeträchtlicher Menge ein anderes öliges Produkt bildet, das etwa 54° höher siedet als das Nitril, sonst aber viel Aehnlichkeit mit demselben besitzt. Butlerow[1]), der diesen Körper ebenfalls erhielt und die Beobachtung machte, dass derselbe fast ausschliesslich entsteht, sobald das Gemisch von Kaliumquecksilbercyanid und Tertiärbutyljodid gehörig gekühlt wird, glaubte, dass derselbe aus nebenbei gebildetem Isonitril $(CH_3)_3\,C{-}N \equiv C$ durch Addition von einem Molekül Wasser entstanden sei

$$(CH_3)_3\,C{-}N \equiv C + H_2O = (CH_3)_3\,C.NH{-}COH$$

und hielt ihn demnach für ein substituiertes Formamid.

Da ich nun bei meinem ersten Versuch zur Darstellung des Trimethylacetonitrils unter Bedingungen gear-

[1]) Butlerow, Ann. Ch. Ph. 170, 154.

beitet hatte, die gerade für die Bildung des höher siedenden Produktes die erforderlichen sind, so hatte ich von demselben eine beträchtliche Menge in ziemlicher Reinheit erhalten. Nach wiederholtem Fraktionieren siedete die Verbindung konstant bei 159° — 160°, war wasserklar, zeigte einen dem des Nitrils ähnlichen Geruch und verbrannte wie dies mit leuchtender russender Flamme.

Drei Analysen, die von dieser Substanz ausgeführt wurden, lieferten den Beweis, dass dieselbe, entgegen der Annahme Butlerows, überhaupt keinen Sauerstoff enthält, sondern sich nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammensetzt.

I. 0,1188 gr Subst. gaben 0,3165 gr CO_2
u. 0,1189 gr H_2O
II. 0,1459 gr Subst. gaben 0,3896 gr C_2O
u. 0,1458 gr H_2O.
III. 0,1294 gr Subst. gaben 19 cbcm N bei 17° u. 760 mm B.

I.)	C	72,65 pCt.	II.)	C	72,83 pCt.
	H	11,12 „		H	11,10 „
	N	16,88 „			
		100,65 pCt.			

Dies sind aber annähernd die Werte, welche sich für das Trimethylacetonitril berechnen:

C_5	60	72,3 pCt.
H_9	9	1,08 „
N	14	16,9 „
	83	100,00 pCt.

Es wurde daher, um die Molekulargrösse des Körpers zu ermitteln, zur Bestimmung der Dampfdichte geschritten, welche, nach der Methode von V. Meyer ausgeführt, die Zahl 156,4 ergab, während ein dimoleculares Nitril den Wert 166 erfordert.

Die Gründe, welche gegen die Annahme einer solchen Verbindung sprechen, sollen weiter unten erörtert werden.

Hier möchte ich zuvörderst erwähnen, dass ein Präparat von einer anderen Darstellung nicht genau dieselben Zahlen ergab, wie ich sie früher gefunden hatte, trotzdem dasselbe mit der grössten Sorgfalt gereinigt war. Inzwischen war nämlich von mir die Beobachtung gemacht worden, dass das Öl in analoger Weise wie das Nitril bei starker Abkühlung zu einem krystallinischen Körper erstarrt. Ich benutzte nun diese Eigenschaft, um die

Reinigung des Produktes herbeizuführen: indem ich von der Krystallmasse das nicht erstarrte Liquidum abgoss und die wieder geschmolzene Masse der fraktionierten Destillation unterwarf. Das Oel zeigte wie früher den Siedepunkt 159°—160°, dagegen stimmten, wie schon erwähnt, die Analysenergebnisse schlecht mit den vorher erhaltenen überein.

I. 0,1867 gr Subst. gaben 0,5030 gr CO_2
u. 0,1940 gr H_2O.
II. 0,3216 gr Subst. gaben 0,8665 gr CO_2
u. 0,3345 gr H_2O.
III. 0,1688 gr Subst. gaben 22,2 cbcm N bei 22,5° u. 756 mm B.

I.	C	73,52 pCt.	II.	C	73,48 pCt.
	H	11,54 „		H	11,56 „
III.	N	14,86 „			
		99,92 pCt.			

Zwei Dampfdichtebestimmungen — nach der A. W. v. Hofmann'schen Methode diesmal ausgeführt — ergaben folgende Werte:

I. 0,0862 gr Substanz gaben in Xyloldampf 65,55 cbm Gas.

$h_, = 23{,}5$ mm
$h_{,,} = 521$ mm
$t = 21{,}5$
$t_{,,} = 140$
$B = 748{,}5$
$s = 3{,}06$
$D = 5{,}554$

$M = 160{,}34.$

II. 0,0852 gr Substanz gaben in Anilindampf 67 cbcm Gas.

$h_, = 24$ mm
$h_{,,} = 505$ mm
$B = 757$ mm
$t = 20{,}5$
$t_, = 25{,}5$
$t_{,,} = 184$
$D = 5{,}4816$

$M = 158{,}2.$

Trotz der schlechten, zuletzt gewonnenen Analysenresultate neige ich doch zu der Ansicht, dass in dem

untersuchten Präparat nichts anderes als ein Körper von der Formel $(C_5H_9N)_2$ vorliegt, und dass die Abweichungen der Analysenergebnisse vielleicht durch den geringen Gehalt an einem polymeren Amylen bedingt sind. Es lässt sich nämlich aus jenen Zahlen eine einfache Formel, die mit den Zahlen der Dampfdichtebestimmungen zusammenfällt, nicht berechnen; auch deuten die Produkte, welche man bei der Spaltung jenes Körpers erhält, darauf hin, dass diesem die obige Formel zukommt.

Da die Analysen und Dampfdichtebestimmungen keinen Aufschluss über die Konstitution der bei 159^0—160^0 siedenden Verbindung gegeben hatten, suchte ich durch das Studium der Zersetzungsprodukte die Zusammensetzung derselben zu erschliessen.

Butlerow, welcher in dem Körper ein substituiertes Formamid vermutete, war hauptsächlich zu dieser Annahme auf Grund der Spaltungsprodukte gelangt, welche ihm das Öl bei der Behandlung mit Salzsäure und alkoholischer Kalilauge lieferte. Nun haben aber meine Versuche ergeben, dass die Substanz überhaupt nicht sauerstoffhaltig ist; es müssen daher die Versuchsergebnisse B.'s auch eine andere Deutung erfahren.

Hierzu war es vor allen Dingen notwendig, dass ich die Versuche jenes Forschers wiederholte.

Nach den Angaben Butlerow's wurde ein Gemisch von conc. Salzsäure und von dem bei 160^0 siedenden Produkt mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 100^0 erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhielt ich Trimethylessigsäure, salzsaures Butylamin und Chlorammonium, und zwar lieferten mir 5 gr Öl ungefähr 3,5 gr einer in Aether unlöslichen Krystallmasse, aus der ich 2,2 gr salzsaures tertiäres Butylamin und 0,6 gr Chlorammonium absonderte, während sich in dem ätherischen Auszug eine beträchtliche Menge Trimetylessigsäure befand. Letztere machte sich durch einen widrigen, schweissartigen Geruch bemerkbar, siedete bei 160^0 (nach Butlerow 163^0) und war bei gewöhnlicher Temperatur fest. Das aus ihr gewonnene saure Kaliumsalz krystallisierte in schön ausgebildeten, langen, weissen Nadeln; das Zinksalz fiel aus seiner kalten wässerigen Lösung beim Kochen derselben wieder aus. Beide Erscheinungen sind bereits von B. beobachtet und haben mir daher zum Nachweis der genannten Säure gedient.

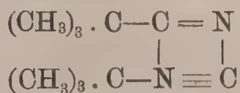
Dass das erhaltene Nebenprodukt wirklich salzsaures Tertiärbutylamin war, ergab sich aus der Identität des-

selben mit einem später gewonnenen, genauer untersuchten Produkt.

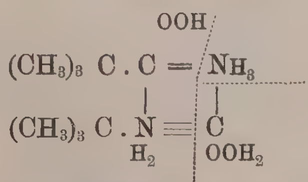
Butlerow, der bei seinem Versuch dieselben Spaltungsprodukte bekam, erklärte sich den Verlauf der Reaktion durch die Annahme, dass das substituierte Formamid sich durch den Einfluss der Salzsäure partiell in das Nitril umgewandelt, und dieses durch Verseifung Trimetylessigsäure und Chlorammonium gegeben hätte, während der übrige Teil des Formamids unter Wasserabspaltung Isonitril gebildet, das durch Einwirkung der Salzsäure in Tertiärbutylamin und Ameisensäure gespalten wäre.

Mit dem Beweis, dass das bei 160^0 siedende Oel kein substituiertes Formamid ist, wird nun auch diese Annahme B.'s hinfällig; wir müssen daher nach einer anderen Auslegung des Reaktionsprozesses suchen.

Wie bereits erwähnt, bin ich durch das Ergebnis der Analysen und Dampfdichtebestimmungen zu der Ansicht gelangt, dass in dem höher siedenden Produkt eine Verbindung von der Formel $(C_5H_9N)_2$ vorliegt. Dass dasselbe ein dimoleculares Nitril ist, erscheint nach dem Resultat des vorangehenden Versuches ausgeschlossen, da bei dieser Annahme die Bildung des Butylamins keine Erklärung fände; man könnte indes in demselben eine Verbindung vermuten, die durch Zusammenlagerung von 1 Mol. Nitril und 1 Mol. Isonitril etwa in folgender Weise entstanden sei:



Eine derartige Formel würde den Zerfall der Verbindung in Trimethylessigsäure, tertiäres Butylamin, Chlorammonium und Ameisensäure leicht verständlich erscheinen lassen.



Hätte der ölige Körper in der That diese Zusammensetzung, so müsste er auch bei der Behandlung mit Kalilauge dieselben Spaltungsprodukte liefern. Nun liegt bereits ein solcher Versuch von Seiten Butlerows vor, welcher hierbei indes nur das Auftreten von Butylamin konstatieren konnte, wogegen er Trimethylessigsäure nicht nach-

zuweisen vermochte. Ich habe daher auch diesen Versuch nochmals angestellt.

Die Substanz wurde mehrere Stunden mit alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss gekocht, das Reaktionsprodukt alsdann mit Wasserdampf destilliert und das Übergehende in Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen dieser Lösung hinterblieb eine Salzmasse, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf Zusatz von Aether gereinigt wurde. Der entstandene Körper krystallisiert in glänzenden, weissen Blättchen, die bei 292° (Butlerow 270°—280°) schmelzen, und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

0,2013 gr Substanz gaben 0,3190 gr CO_2
und 0,2026 gr H_2O.

		Theorie.		Versuch.
C_4	48	43,83	pCt.	43,22 pCt.
H_{12}	12	10,96	„	11,42 „
N	14	12,79	„	
Cl	35,5	32,42	„	
	109,5	100,00	pCt.	

Platindoppelsalz.

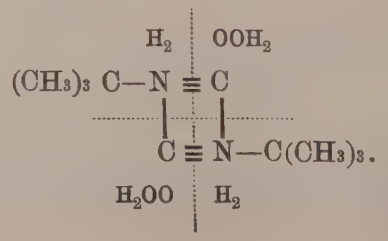
$Pt\,Cl_4 . 2\,[(CH_3)_3\,C . NH_2 . HCl]$.

Theorie.	Versuch.
Pt 35,01 pCt.	35,14 pCt.

Etwa gebildete Trimethylessigsäure musste sich in der alkalischen Lösung, aus welcher das Butylamin durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden war, vorfinden. Indes ist es mir ebensowenig wie Butlerow gelungen, diese Säure hier nachzuweisen.

Durch diese Versuche gelangt man zu der Ansicht, dass die vorliegende Verbindung weder ein dimoleculares Nitril, noch auch eine Combination von Nitril und Isonitril ist, weil in beiden Fällen bei der Verseifung mit Alkali Trimethylessigsäure gebildet werden müsste.

Am besten erklären sich noch die bei der Zersetzung des Körpers gewonnenen Resultate, wenn man denselben als ein Diisonitril betrachtet und ihm etwa die folgende Konstitution zuschreibt:



Allerdings werden ja die einfachen Isonitrile durch Kalilauge nicht zersetzt, doch ist kein Grund vorhanden, dieselbe Beständigkeit auch für Polymere anzunehmen. Das Auftreten von Trimethylessigsäure bei der Behandlung des Öles mit Salzsäure muss man dann allerdings einer partiellen Umlagerung der Isoverbindung in normales Nitril, wie solche schon anderweitig beobachtet worden ist, zuschreiben.

Zum Schluss möge hier noch ein Reduktionsversuch Erwähnung finden, den ich mit dem höher siedenden Öle in analoger Weise wie mit dem Trimethylacetonitril nach der Ladenburg'schen Methode anstellte.

Als Reaktionsprodukt wurde eine weisse, krystallinische Masse gewonnen, die sich nur zum Teil in absolutem Alkohol löste und beim Behandeln mit conc. Kalilauge Öltropfen und Ammoniakgeruch lieferte. Bei genauerer Untersuchung derselben stellte es sich heraus, dass ein Gemisch zweier verschiedener Chlorhydrate vorlag, von denen sich das eine sehr leicht in absolutem Alkohol löst und auf Zusatz von Aether in schönen, weissen Täfelchen auskrystallisirt, während das andere in absolutem Alkohol schwer löslich ist und schon beim Einengen der alkoholischen Lösung wieder auskrystallisiert.

I. Analyse des in Alkohol leicht löslichen Körpers:
0,1300 gr Substanz gaben 0,2149 gr CO_2
u. 0,1309 gr H_2O.
C 45,08 pCt.
H 11,18 „

Das Platindoppelsalz enthielt 35,2 pCt. Pt.

II. Analyse des in Alkohol schwer löslichen Chlorhydrats:

0,1449 gr Substanz gaben 0,2648 gr CO_2
u. 0,1581 gr H_2O.
C 49,84 pCt.
H 12,13 „

Das Platindoppelsalz enthielt 32,2 pCt. Pt.

Als ich später den Reduktionsversuch wiederholte und eine sorgfältige fraktionierte Krystallisation der beiden Substanzen vornahm, gelangte ich zu demselben Resultat wie beim ersten Mal.

I. Analyse des in Alkohol leicht löslichen Produktes:

0,0725 gr Substanz gaben 0,1195 gr CO_2
u. 0,0736 gr H_2O.
C 44,95 pCt.
H 11,29 „

II. Analyse des in Alkohol schwer löslichen Produktes:

0,0653 gr Substanz gaben 0,1182 gr CO_2
u. 0,0676 gr H_2O.
C 49,37 pCt.
H 11,5 „

Für die gefundenen Analysenzahlen lassen sich schlecht passende Formeln berechnen, es war mir daher nicht möglich, aus dem Ergebnis dieser beiden Reduktionsversuche einen Schluss auf die Konstitution der Verbindung zu ziehen; immerhin ist es bemerkenswert, dass die bei den Analysen der salzsauren Salze, wie auch des Platindoppelsalze gewonnenen Werte nur wenig von den Zahlen abweichen, die in dem einen Fall den entsprechenden Butylamin-, im anderen Fall den entsprechenden Amylaminverbindungen zukommen.

Die vorliegende Arbeit wurde teils im pharmakologischen Institut der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität, teils im Scheibler'schen Laboratorium zu Berlin angefertigt.

Ich ergreife gern an dieser Stelle die Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer Herrn Dr. Martin Freund für die mir gewährte Unterstützung, sowie auch Herrn Professor Dr. Liebreich für sein gütiges Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zugleich erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Fiebig für sein ausserordentlich freundliches Entgegenkommen während meines Aufenthaltes im Scheibler'schen Laboratorium hiermit besten Dank zu sagen.

Thesen.

I.

Die Konstitution der organischen Sulfoverbindungen nötigt uns zur Annahme der Vier- und Sechswertigkeit des Schwefels.

II.

Die Valenz der Elemente kann nicht als konstant angesehen werden.

III.

Aus dem grossen Werte, der sich für die Geschwindigkeit der Gasmolekule aus der kinetischen Gastheorie ergiebt, lässt sich kein Einwand gegen die Wahrscheinlichkeit dieser Theorie herleiten.

Vita.

Natus sum Fredericus Lenze in vico, cui nomen est Osterweddingen, die XXIII mensis Octobris a. h. s. LXVI patre Frederico, matre Luise e gente Königstedt, quos adhuc vivos deus benignus mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis elementis litterarum domi imbutus, puer decem annorum in realgymnasium Magdeburgense receptus sum.

Quod cum per novem annos frequentassem testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde in universitatibus Halensi, Monacensi, Berolinensi per semestria novem studiis me dedi philosophicis, chemicis, physicis, mineralogicis.

Docuerunt me viri illustrissimi: Volhard, Knoblauch, Lüdecke, de Miller, Haushofer, Kiliani, Sohncke, Gümbel, Will, Friedheim, Kundt, Dilthey, Rammelsberg, Gabriel, Freund.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum de Miller, de Hofmann, Liebreich interfui. Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.